ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

26. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 72 Textfiguren

(Ausgegeben August 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG
UND
JULIUS SPRINGER
BERLIN

1924

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

Otto Laporte, Die Struktur des Eisenspektrums. II. (Eingegangen am 30. Mai 1924) 1

A. Hagenbach und M. Wehrli, Sondenmessungen am Lichtbogen mit Hochfrequenzströmen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1924) 23

A. Kratzer, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Tartakowsky „Zur Theorie der Bandenspektra". Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Juni 1924) 40

W. Bothe und H. Geiger, Ein Weg zur experimentellen Nachprüfung der Theorie von Bohr, Kramers und Slater. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. Juni 1924) 44

P. Ludewig und F. Reuther, Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. II. Bestrahlung von farblosem und blauem Steinsalz. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924) . . 45

E. Fermi, Über die Wahrscheinlichkeit der Quantenzustände. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 54

L. S. Ornstein und H. C. Burger, Die Feinstruktur der gelben Heliumlinie 5876 Å. (Eingegangen am 5. Juni 1924) 57

W. Bothe, Die Emissionsrichtung durch Röntgenstrahlen ausgelöster Photoelektronen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1924) 59

W. Bothe, Theoretische Betrachtungen über den Photoeffekt. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1924) 74

W. Schottky und J. von Issendorff, Über die Wärmewirkung kathodischer Gehäuseströme in Quecksilberentladungen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1924) 85

Helge Stolt, Über die Existenz des Lichtbogens bei nicht glühender Kathode. (Eingegangen am 21. Juni 1924) 95

Erwin Freundlich und Ernst Hochheim, Über den Ursprung der sogenannten Cyanbande bei 3883 Å. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1924) 102

Walther Gerlach und Andries C. Cilliers, Magnetische Atommomente. (Eingegangen am 23. Juni 1924) 106

B. Gudden, Die Reichweiten der α-Strahlen von UI und UII und die Gültigkeit der Geiger-Nuttallschen Beziehung. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1924) 110

J. Frenkel, Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen. (Eingegangen am 17. Juni 1924) 117

H. Vogt, Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung. (Eingegangen am 16. Juni 1924) 139

Walther Gerlach, Notiz zu einer Beobachtung von Marshall Holmes am Faraday-Effekt. (Eingegangen am 27. Juni 1924) 143

A. Balandin, Über einen Zusammenhang zwischen der chemischen Affinität und den infraroten Spektren der chemischen Verbindungen. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1924) 145

Seite

Otto Hahn und Lise Meitner, Das β-Strahlenspektrum von Radium und seine Deutung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Juli 1924) 161

Lise Meitner, Über die Rolle der γ-Strahlen beim Atomzerfall. (Eingegangen am 1. Juli 1924) 169

Bose, Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. (Eingegangen am 2. Juli 1924) 178

M. Czerny, Über die Strahlungsemission des Platins. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1924) 182

A. H. Bucherer, Die Masse als Funktion des Schwerepotentials. (Eingegangen am 30. Juni 1924) 188

W. Heisenberg, Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. II. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 196

H. Kornfeld, Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. III. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 205

A. Gyemant, Eine neue Methode zur Messung des Fluoreszenzlichtes fester Körper. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Juli 1924) 223

E. Grüneisen und E. Goens, Untersuchungen an Metallkristallen. I. Elastische Konstanten von Zink und Cadmium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 235

E. Grüneisen und E. Goens, Untersuchungen an Metallkristallen. II. Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand von Zink und Cadmium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 250

W. L. Lewschin, Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. III. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1924) 274

Theodor Volmer, Über weiche Atomstrahlen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1924) 285

W. Heisenberg, Über eine Abänderung der formalen Regeln der Quantentheorie beim Problem der anomalen Zeemaneffekte. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 13. Juni 1924) 291

E. Hulthèn und G. Johansson, Untersuchung über das zweite positive Stickstoffspektrum. Messungen der Banden 3536, 3755, 3805. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1924) 308

G. Szivessy, Über den elektrooptischen Kerreffekt bei Gasen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1924) 323

P. Lindau, Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn. (Zweite Mitteilung.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1924) 343

Theodor Sexl, Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper. II. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 15. Juni 1924) 371

M. Born, Über Quantenmechanik. (Eingegangen am 13. Juni 1924) . . . 379

Robert Thoræus, Die M-Reihe von Wolfram. (Eingegangen am 30. Juni 1924) 396

Autorenregister 400

Die Struktur des Eisenspektrums. II.

Von **Otto Laporte** in München.

(Eingegangen am 30. Mai 1924.)

Es werden Terme des Septettsystems und deren Interkombinationen mit dem Grundterm *d* des Eisenspektrums nachgewiesen. Aus einem Vergleich der Intensität der Interkombinationen zwischen den drei Seriensystemen des Fe wird eine besonders enge Zusammengehörigkeit des Triplett- und Quintettsystems vermutet, von der das Septettsystem ausgeschlossen ist. Das in der früheren Arbeit auf die Kombinationen der gestrichenen Terme erweiterte Auswahlprinzip der azimutalen Quantenzahl bestätigt sich aufs neue. Ferner werden eine Reihe neuer Triplett- und Quintetterme teils vervollständigt und gedeutet, teils neu angegeben. Ungefähr ein Viertel aller Eisenlinien sind nunmehr gedeutet.

In einer früheren Arbeit[1]) wurden die von F. M. Walters[2]) gefundenen Multipletts des Eisenspektrums nach der Sommerfeldschen Methode der inneren Quantenzahlen gedeutet, sowie einige neue dazu angegeben. Dabei hatte sich gezeigt, daß die so klassifizierten Linien als Kombinationen und Interkombinationen von Termen des Triplett- und Quintettsystems aufzufassen sind. Über Walters hinausgehend wurden einige weniger temperaturbeständige Linien zu Multipletts des Septettsystems zusammengefaßt. Bedeutend gesichert wurden unsere Deutungen durch von H. D. Babcock beobachtete Zeemaneffekte, die vollkommen mit dem Landéschen[3]) allgemeinen Schema in Übereinstimmung waren.

Zu im wesentlichen[4]) übereinstimmenden Resultaten bezüglich der Waltersschen Multipletts gelangten unabhängig hiervon M. A. Catalán[5]), S. Goudsmit[6]) und besonders H. Gieseler und W. Grotrian[7]) gelegentlich ihrer Absorptionsversuche. Die Versuche sowohl der letztgenannten Autoren als auch der Herren E. von Angerer und G. Joos[8]) ließen mit Sicherheit schließen, daß der Grundterm im Fe-Atom ein Quintett-*d*-Term ist, das 26. Elektron also in einer azimutal dreiquantigen Bahn gebunden wird.

---

[1]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

[2]) F. M. Walters, Journ. Washington Acad. **13**, 243, 1923.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

[4]) Bezüglich der wenigen Punkte, in welchen unsere Deutung von denjenigen der übrigen Verfasser abweicht, sei auf die frühere Arbeit verwiesen.

[5]) M. A. Catalán, Anal. Fis. y. Quim.

[6]) S. Goudsmit, Amsterd. Akad. Wetenschappen, S. 107, 1924.

[7]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **22**, 245, 1924.

[8]) E. von Angerer und G. Joos, Naturwissenschaften **12**, 140, 1924; Ann. d. Phys. 1924. (Im Erscheinen.)

In einer inzwischen erschienenen Publikation gibt Walters[1]) eine ausführliche Darstellung seiner früher gefundenen sowie zahlreicher neuer Multipletts und ihrer Termzusammenhänge. Die Deutung der neuen Gruppen wird uns unten beschäftigen.

Überblickt man nunmehr die Zahl der in Multipletts eingeordneten und bezüglich ihrer Terme erkannten Linien, so zeigt sich, daß außer vielen schwachen Linien alle starken und zugleich temperaturbeständigen Linien erklärt sind. Jedoch blieben bemerkenswerterweise eine Anzahl schwacher, aber äußerst temperaturbeständiger Eisenlinien zu klassifizieren übrig, die besonders bei ganz niedriger Temperatur nach King[2]) im elektrischen Ofen deutlich zutage treten. Diese müssen also einen sehr tiefen Term als Endniveau besitzen, wegen ihrer geringen Intensität aber zu einem verhältnismäßig unwahrscheinlichen Übergang gehören. Wir werden sehen, daß sie als Interkombinationslinien zwischen dem Quintett- und dem Septettsystem zu deuten sind[3]). Ferner werden wir noch einige neue Multipletts im Quintett- und Triplettsystem angeben.

§ 1. Das Septettsystem und seine Interkombinationen. In der früheren Arbeit wurden die Wellenlängen zweier Multipletts angegeben, die, wie wir jetzt zeigen wollen, als Kombinationen von Septettermen gedeutet werden müssen. Das erste liegt in der Gegend von 4250 Å.-E. und umfaßt eine Reihe mittelstarker Linien von Temperaturklasse III.

Nr. 31. λ 4187,05 — 4299,25 Å.-E. 13 Linien.

j	$\Delta\nu$	δ 1	2	3	4	5
		130,42	198,91	271,31	347,49	
δ 1		23744,26	23613,85			
	107,15					
2		23851,42	23720,99[4])	23522,07		
	155,46					
3			23876,44	23677,54	23406,22	
	194,58					
4				23872,11	23600,81	23253,33
	211,58					
5					23812,39	23464,90

[1]) F. M. Walters. Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 245, 1924.

[2]) A. S. King. Astrophys. Journ. **37**, 239, 1913; **56**, 318, 1922.

[3]) Wie ich aus einem Briefe von Herrn Catalán an Herrn Sommerfeld erfahre, hat Herr Catalán inzwischen zwei dieser Inkombinationen ebenfalls gefunden auf Grund einer Gesetzmäßigkeit, die die Druckverschiebung der Linien mit den Termgrößen verknüpft; vgl. Nature 1924 (im Erscheinen).

[4]) Berechnet.

Wir deuten diese Gruppe als Kombination $\bar{\delta}_i - \delta_j$[1]); $i, j = 1, 2, \ldots, 5$. Sie unterscheidet sich in charakteristischer Weise von einem Multiplett $(d\bar{d})$ des Quintettsystems (vgl. z. B. Nr. 3), in welchem die Linie ν 23744 als Übergang $0 \longrightarrow 0$ ausfallen müßte. Die Intervallverhältnisse der beiden Terme:

$$\Delta\delta;\ 130{,}4 : 198{,}9 : 271{,}3 : 347{,}5 = \frac{1{,}9 : 2{,}9 : 3{,}9 : 5 \text{ beob.,}}{2 \ : 3 \ : 4 \ : 5 \text{ theor.}}$$

$$\Delta\bar{\delta};\ 107{,}2 : 155{,}5 : 194{,}6 : 211{,}6 = \frac{2{,}5 : 3{,}7 : 4{,}6 : 5 \text{ beob.,}}{2 \ : 3 \ : 4 \ : 5 \text{ theor.}}$$

sind besonders bei dem δ-Term in guter Übereinstimmung mit der Landéschen Intervallregel. Die Zeemaneffekte einiger Linien sind in der folgenden Tabelle angegeben, wobei die Bedeutung der in den einzelnen Kolonnen stehenden Zahlwerte die gleiche wie in der früheren Arbeit ist:

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
23613,85	$\bar{\delta}_1 - \delta_2$	0	4,72	0	4,69	(0) (1) $\bar{1}$ 2 3
		4,73	9,42	4,69	9,38	
			14,07		14,07	
23851,42	$\bar{\delta}_2 - \delta_1$	0	4,67	0	4,69	(0) (1) $\bar{1}$ 2 3
		4,70	9,44	4,69	9,38	
			13,96		14,07	
23677,54	$\bar{\delta}_3 - \delta_3$	0	8,24	0	8,21	$\frac{(0)\ 7}{4}$
23600,81	$\bar{\delta}_4 - \delta_4$	0	7,86	0	7,74	$\frac{(0)\ 33}{20}$
23464,90	$\bar{\delta}_5 - \delta_5$	0	7,62	0	7,50	$\frac{(0)\ 8}{5}$

Das zweite Multiplett des Septettsystems, das wir in der früheren Arbeit angaben, und das übrigens auch von Walters[2]) inzwischen gefunden

Nr. 32. λ 5068,78 — 5281,80 Å.-E. 9 Linien.

j		δ 1	2	3	4	5
	$\Delta\nu$		130,43	198,91	271,29	347,45
π	2	19257,00	19126,57	18927,67		
	326,04					
	3		19452,61	19253,70	18982,42	
	469,40					
	4			19723,11	19451,81	19104,36

Kombination $\pi_i - \delta_j$; $i = 2, 3, 4$; $j = 1, 2, \ldots, 5$.

[1]) Wir bezeichnen Septetterme mit griechischen Buchstaben (σ, π, δ ...).
[2]) l. c. Journ. Opt. Soc.

wurde, besteht aus neun Linien, die nach King zur Temperaturklasse IV gehören, also erst bei höheren Temperaturen erscheinen.

Dieses Multiplett ist seiner Struktur nach völlig analog einer Kombination (pd) des Quintettsystems; es unterscheidet sich von dieser nur durch die absoluten Werte der inneren Quantenzahlen.

Intervallregel: $\Delta\delta$ wie in Nr. 31.

$$\Delta\varphi\,;\,25{,}6:52{,}4:81{,}6:114{,}3:150{,}8:195{,}4 = \frac{0{,}8:1{,}6:2{,}5:3{,}5:4{,}6:6\ \text{beob.}}{1\ :2\ :3\ :4\ :5\ :6\ \text{theor.}}$$

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
19257,00	$\pi_2 - \delta_1$	0	7,84	0	7,82	$\frac{(\bar{0})\,(2)\,\bar{5}\;7\;9}{3}$
		3,05	10,96	3,13	10,94	
			13,78		14,07	
19723,11	$\pi_4 - \delta_2$	0	8,12	0	8,21	$\frac{(0)\;7}{4}$
18927,67	$\pi_2 - \delta_3$	0	2,56	0	2,74	$\frac{(\bar{0})\,(7)\,(14)\;\bar{7}\;14\;21\;28\;35}{12}$
		2,72	5,49	2,74	5,47	
		5,39	8,08	5,47	8,20	
		8,44	—	—	10,94	
		—	—	—	13,68	

Die beobachtete Aufspaltung von ν 18927 widerspricht in auffallenderweise der auf Grund unserer Deutung berechneten. Neben den mit den berechneten Aufspaltungen übereinstimmenden π-Komponenten 2,72 und 5,39 erscheint noch ein Komponentenpaar im Abstand 8,44. Wir müssen es offen lassen, ob hier ein Beobachtungsfehler vorliegt oder die Aufspaltung 8,44 durch Zeemankomponenten schwächerer Linien vorgetäuscht ist. Jedenfalls müssen wir wegen der geradezu vollkommenen Übereinstimmung der Frequenzdifferenzen und des guten Stimmens der übrigen oben angegebenen Zeemaneffekte an unserer Deutung dieses Multipletts festhalten (vgl. auch Nr. 36, wo der π-Term zum zweiten Male kombiniert).

Noch ein drittes Multiplett des Septettsystems wollen wir angeben, das von Walters (l. c.) gefunden wurde. Es besteht aus meist zu Temperaturklasse III gehörenden Linien. Eine Deutung wird von Walters nicht gegeben.

Nr. 33. λ 4859,76 — 5044,22 Å.-E. 15 Linien.

		δ				
j	$\Delta\nu$	1	2	3	4	5
		130,47	198,91	271,30	347,49	
φ	0	20493,53				
	25,55					
	1	20519,08	20388,65			
	52,38					
	2	20571,49	20440,99	20242,08		
	81,56					
	3		20522,54	20323,64	20052,34	
	114,26					
	4			20437,90	20166,60	19819,09
	150,83					
	5				20317,40	19969,94
	195,44					
	6					20165,38

Kombination: $\varphi_i - \delta_j$. $i = 0, 1, 2, \ldots, 6$,
$j = 1, 2, \ldots, 5$.

Wie von Walters hervorgehoben wird, sind die Aufspaltungen des φ-Terms bedeutend kleiner als die aller übrigen Terme des Eisenspektrums. Vielleicht beginnt hier die Abnahme der $\Delta\nu$ mit k, die sich bisher im Fe nicht bemerkbar machte.

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
20493,53	$\varphi_0 - \delta_1$	0	13,98	0	14,07	(0) 3
20571,49	$\varphi_2 - \delta_1$	?	0	0	0	(0) (3) 0 3 6
		—	6,82	7,04	7,04	2
		—	13,84	—	14,07	

Nachdem durch diese Liniengruppen die Existenz des Septettsystems im Eisenspektrum bewiesen ist, entsteht die Aufgabe, unsere vier neuen Terme (π, $\bar{\delta}$, φ, δ) in unser Niveauschema von Quintett- und Triplettermen einzuordnen. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, lassen sich eine Anzahl besonders temperaturbeständiger Linien als Kombinationen des Grundterms d^1 mit den Termen φ, $\bar{\delta}$ und π nachweisen.

Nr. 34. λ 4325,73 — 4489,74 Å.-E. 13 Linien.

j / $\Delta\nu$	d^1 0	1	2	3	4
	89,95	184,11	288,08	415,92	
0		22382,35			
25,64					
1	22266,76	22356,71[1]	22540,82		
52,35					
2		22304,36	22488,47[2]	22776,55	
81,55					
3			22406,92	22695,00[1]	23110,92[1]
114,26					
4				22580,74	22996,66
150,79					
5					22845,87
6					

Kombination: $d_i^1 - \varphi_j$; $i = 0, 1, \ldots, 4$; $j = 0, 1, \ldots, 5$.

Man beachte das Ausfallen von $d_0^1 - \varphi_0$. Die beobachteten Zeemaneffekte sind vom Typus (0) 3/2. Das Multiplett gleicht nach Struktur und Zeemanaufspaltung den sogenannten „3/2a-Gruppen“ (pp') der Erdalkalien.

Nr. 35[3]. λ 5060,09 — 5250,21 Å.-E. 12 Linien.

j / $\Delta\nu$	d^1 0	1	2	3	4
	89,93	184,12	288,06	415,93	
1	19041,55	19131,48	19315,64[4]		
107,13					
2		19024,37	19208,49	19496,54[4]	
155,47					
3			19053,02	19341,08	19756,98
194,56					
4				19146,50[4]	19562,45
211,57					
5					19350,88

Kombination: $d_i^1 - \bar{\delta}_j$; $i = 0, 1, \ldots, 4$; $j = 1, 2, \ldots, 5$.

Die Struktur dieser Gruppe ist die einer Kombination (df) des Quintettsystems. Ein Unterschied zeigt sich nur in der Intensitätsverteilung.

---

[1]) Berechnet.

[2]) λ nach Kayser, Handbuch, Bd. VI.

[3]) Das Wiederkehren der Δd^1 zwischen einigen Linien dieser Gruppe ist auch von Walters bemerkt worden.

[4]) Berechnet.

Nr. 36. λ 4134,34 — 4291,47 Å.-E. 8 Linien.

j	$\Delta\nu$	d^1 0	1	2	3	4
			184,07	288,06	415,95	
π 2		—	23618,82	23802,89[2])	24090,95[1])	
	326,04					
3				23476,85	23764,91	24180,84
	469,39					
4					23295,50[3])	23711,47

Kombination: $d_i^1 - \pi_j$; $i = 1, 2, 3, 4$: $j = 2, 3, 4$.

Sämtliche Linien dieser drei Interkombinationen $d^1 - \varphi$, $d^1 - \bar{\delta}$, $d^1 - \pi$ gehören nach King der Temperaturklasse I an.

Nachdem so die drei Seriensysteme des Eisenspektrums relativ zueinander festgelegt sind, sind wir imstande, das von Landé[4]) aufgestellte Auswahlprinzip für die Interkombinationen

$$r \begin{cases} \nearrow r-2 \\ \rightarrow r \\ \searrow r+2 \end{cases} \qquad \text{oder} \quad j_s \begin{cases} \nearrow j_s-1 \\ \rightarrow j_s \\ \searrow j_s+1 \end{cases}$$

zu prüfen. Zu diesem Zwecke berechneten wir die Wellenlängen der Kombinationen $\bar{F}^1 - \varphi$ und $\bar{F}^1 - \bar{\delta}$. Es zeigte sich, daß in der Tat diese Interkombinationen vom Triplett- zum Septettsystem nicht auftreten.

Die drei Terme φ, π und $\bar{\delta}$ liegen zwar oberhalb des Grundterms d^1, aber bedeutend tiefer als der Quintetterm $\bar{d}^1$. Die zuerst angeregte Linie ist also nicht, wie wir in der früheren Arbeit sagten:

$$d_4^1 - \bar{d}_4^1 = 25900{,}00\,\text{cm}^{-1}; \quad \lambda\,3859{,}913\ \text{Å.-E.},$$

sondern:

$$d_4^1 - \bar{\delta}_5 = 19350{,}88\,\text{cm}^{-1}; \quad \lambda\,5166{,}288\ \text{Å.-E.}$$

Früher angeregt als $d_4^1 - \bar{d}_4^1$ werden z. B. auch:

$$d_4^1 - \varphi_5\,(\lambda\,4376) \text{ oder } d^1 - \pi_4\,(\lambda\,4216).$$

Damit ist die Feststellung von King in Übereinstimmung, daß λ 4376 bei 1400° im elektrischen Ofen die intensivste Linie ist. Auch die

---

[1]) Berechnet.

[2]) λ nach Rowland.

[3]) Fällt mit $\bar{F}_3^1 - \bar{g}_3^1$ zusammen.

[4]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

anderen oberhalb 4000 Å.-E. liegenden Linien, die bei dieser Temperatur noch vorhanden sind, gehören in unsere neuen Interkombinationen:

$$4216{,}119\,(2)\quad d_4^1 - \pi_4,$$
$$4375{,}93\,(10)\quad d_4^1 - \varphi_5,$$
$$4427{,}31\,(8)\quad d_3^1 - \varphi_4,$$
$$4461{,}66\,(4)\quad d_2^1 - \varphi_3,$$
$$4482{,}18\,(2)\quad d_1^1 - \varphi_2.$$

Unter diesen Umständen ist die geringe Intensität aller dieser Interkombinationslinien im normalen Bogen verglichen mit der Linie $3860\,(d_4^1 - \bar{d}_4^1)$ bemerkenswert. Außerdem sind diese Linien von Gieseler und Grotrian nicht in Absorption gefunden worden[1]). Wir müssen uns dies dadurch erklären, daß Kombinationen zwischen Quintett- und Septettermen bedeutend unwahrscheinlicher sind als solche zwischen zwei Quintett- oder solche zwischen Quintett- und Triplettermen[2]). Es scheint demnach eine besonders innige Verbindung zwischen Triplett- und Quintettsystem vorzuliegen, während die Neigung dieser beiden, mit dem Septettsystem zu kombinieren, verhältnismäßig gering ist.

Nach freundlicher Mitteilung von Herrn W. Heisenberg ist gerade diese eigentümliche Zusammengehörigkeit zweier Seriensysteme in Übereinstimmung mit noch unveröffentlichten Betrachtungen desselben über Komplexstruktur.

§ 2. Neue Terme im Quintettsystem. In der früheren Arbeit, S. 165, Anm., haben wir zwei Kombinationen erwähnt, in welchen ein sonst unbekannter p-Term von anomal gelagerten Aufspaltungen 176,81 und 200,39 mit einem s-Term und einem p-Term des Quintettsystems kombiniert. In seiner neuen Arbeit gibt Walters ebenfalls Multipletts mit den $\Delta\nu$ 177 und 200 an, aber in Verbindung mit bekannten Termaufspaltungen, so daß der betreffende Term seiner Größe nach relativ zu den übrigen festgelegt ist. Walters deutet diesen Term nicht und bezweifelt sogar die Berechtigung der Zusammenordnung der drei Niveaus zu einem Term wegen der anomalen $\Delta\nu$. Demgegenüber müssen wir die Behauptung aufrechterhalten, daß der Term ein p-Term ist, der nur der Intervallregel widerspricht.

Eines der von Walters gefundenen Multipletts, die den neuen p-Term in das Schema der übrigen Terme einordnen, ist die folgende

---

[1]) Wie mir Herr Grotrian freundlichst mitteilt, ist auf einer seiner Platten λ 4375 $(d^1{}_4 - \varphi_5)$ als schwache Absorptionslinie sichtbar. (Anm. b. d. Korr.)

[2]) Daß diese letzteren stark auftreten, ist aus den Multipletts $d^1 - \bar{D}^2$ und $d^1 - F^2$ (§ 3) zu sehen.

Kombination mit dem aus Nr. 2 ($d^1 - p^2$) und 16 ($\bar{f}^1 - p^2$) bekannten p^2-Term:

Nr. 37. λ 5079,23 — 5250,65 Å.-E. 7 Linien.

j		$\bar{p}$ 1	$\bar{p}$ 2	$\bar{p}$ 3
$\Delta\nu$		200,38	176,78	
p^2 1	251,99	19482,16	19682,54	
p^2 2	390,57	19230,16	19430,55	19607,36
p^2 3			19039,97	19216,76

Da der neue p-Term (200; 177) mit dem ungestrichenen p^2-Term (252; 390) kombiniert, müssen wir ihm konsequent die Bezeichnung $\bar{p}$ geben.

Wir haben Nr. 37 zu deuten als:

Kombination: $\bar{p}_i - p^2_j$; $i, j = 1, 2, 3$.

Intervallregel: Δp^2 wie in Nr. 2;

$\Delta\bar{p}$; 200,4 : 176,8 = ? widerspricht der Intervallregel.

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
19482,16	$\bar{p}_1 - p^2_1$	?	11,58	0	11,71	$\frac{(0)\ 5}{2}$
19216,76	$\bar{p}_3 - p^2_3$	0	7,79	0	7,82	$\frac{(0)\ 5}{3}$

Durch diese beiden Zeemaneffekte bestätigt sich wiederum unsere in Nr. 2 gegebene Deutung von p^2, den Catalán und Goudsmit (l. c.) fälschlich für einen Triplett-D-Term halten.

Bei Walters sind ferner Kombinationen des $\bar{p}$-Terms mit p^1 (λ 8327,04 — 8824,18 Å.-E.), sowie mit $\bar{d}^2$ (6137,01 — 6430,86) und $\bar{d}^3$ (λ 4407,72 — 4528,62 Å.-E.) angegeben. In dem letzteren Multiplett zeigen in Übereinstimmung mit unserer Deutung die Linien $\bar{p}_1 - \bar{d}^3_0$ (λ 4430,622) bzw. $\bar{p}_1 - \bar{d}^3_1$ (λ 4447,727) die richtigen Zeemaneffekte $\frac{(0)\ 5}{2}$ bzw. $\frac{(2)\ 3\ 5}{2}$. Die einzelnen Linien dieser Multipletts und ihre Deutung finden sich in der Tabelle am Schluß der Arbeit bzw. als Nr. 37a, 37b, 37c.

In dem folgenden Triplett kombiniert $\bar{p}$ mit einem neuen gestrichenen s-Term:

Nr. 38. λ 4282,41 — 4352,74 Å.-E. 3 Linien.

j		$\bar{p}$ 1	$\bar{p}$ 2	$\bar{p}$ 3
$\Delta\nu$		200,39	176,81	
$\bar{s}$ 2		22967,60	23167,99	23344,80

Kombination: $\bar{p}_j - \bar{s}_2$; $j = 1, 2, 3$.

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
22 967,60	$\bar{p}_1 - \bar{s}_2$	0	6,78	0	7,04	$\frac{(\bar{0})\ (1)\ \bar{3}\ 4\ 5}{2}$
		2,40	9,44	2,35	9,38	
			—		11,73	
23 167,99	$\bar{p}_2 - \bar{s}_2$	1,44	8,98	0,78	7,82	$\frac{(1)\ (\bar{2})\ 10\ \overline{11}\ \overline{12}\ 13}{6}$
				1,56	8,60	
					9,38	
					10,16	
23 344,80	$\bar{p}_3 - \bar{s}_2$	0	4,88	0	4,69	$\frac{(\bar{0})\ (1)\ (2)\ \bar{3}\ 4\ 5\ 6\ 7}{3}$
		1,42	6,44	1,56	6,25	
		3,02	8,02	3,13	7,82	
			9,42		9,38	
			?		10,94	

Der Zeemaneffekt von $\bar{p}_2 - \bar{s}_2$ ist nicht mehr aufgelöst; die beobachteten Aufspaltungen sind Mittelwerte der stärksten π- und σ-Komponenten. Das Triplett ist bei weitem nicht so intensiv wie die $(s\,p)$-Kombination von Mn oder Cr. Die s-Terme, die in diesen Spektren von großer Wichtigkeit sind, nehmen im Eisen eine verhältnismäßig untergeordnete Stelle ein.

In der folgenden Gruppe kombiniert ein neuer p-Term mit $\bar{p}$:

Nr. 39. λ 3943,35 — 4030,19 Å.-E. 7 Linien.

		$\bar{p}$		
j		1	2	3
	$\Delta\nu$		200,40	176,83
p^3	1	25 151,61	25 352,02	
	219,23			
	2	24 932,39	25 132,78	25 309,60
	327,06			
	3		24 805,71	24 982,55

Kombination $\bar{p}_i - p_j^3$; $i, j = 1, 2, 3$.

Intervallregel: Δp^3; 219,23 : 327,06 $=$ $\frac{2{,}0 : 3 \text{ beob.}}{2 : 3 \text{ theor.}}$

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
24 932,39	$\bar{p}_1 - p_2^3$	0	5,55	0	5,47	$\frac{(\bar{0})\ (4)\ \bar{7}\ 11\ 15}{6}$
		3,22	8,66	3,13	8,60	
			11,72		11,73	
25 132,78	$\bar{p}_2 - p_2^3$	0	8,50	0	8,60	$\frac{(0)\ 11}{6}$
24 982,55	$\bar{p}_3 - p_3^3$	0	7,84	0	7,82	$\frac{(0)\ 5}{3}$

Der so gefundene p^3-Term kombiniert ebenso wie p^2 (vgl. Nr. 16) unter Durchbrechung des Auswahlprinzips der Azimutalquantenzahl mit dem tiefliegenden Bergmannterm f^1:

Nr. 40. λ 2843,63 — 2893,76 Å.-E. 8 Linien.

j / $\Delta\nu$		$\bar{f}^1$ 1	2	3	4	5
		168,91	257,71	351,37		
p^3	1	34 924,31	35 093,27			
	219,25					
	2	34 705,11	34 873,97	35 131,71		
	327,03					
	3		34 546,98	34 804,65	35 156,02	—

Kombination $\bar{f}_i^1 - p_j^3$; $i = 1, 2, 3, 4$; $j = 1, 2, 3$.

Intervallregel: $\Delta\bar{f}^1$ wie in Nr. 9; Δp^3 wie in Nr. 39.

Die Kombination von p^3 mit dem Grundterm d^1 findet sich in der Tabelle als Nr. 40a.

In der Gegend von 3300 Å liegen zahlreiche Kombinationen von unbekannten Niveaus mit dem $\bar{p}$-Term. Da die betreffenden Linien ungefähr gleichschwach sind und keine besondere Temperaturbeständigkeit zeigen, ist die Zusammenordnung der Paare und Tripletts zu Multipletts, d. h. der einzelnen Niveaus zu Termen, sehr schwierig. Im folgenden geben wir mit allem Vorbehalt zwei Multipletts an, in welchen der $\bar{p}$-Term mit zwei anderen Termen kombiniert Am sichersten davon ist das erste, welches wegen des Zeemaneffektes einer Linie als $(\bar{p}\,p)$ angesprochen werden könnte. Der in dem zweiten Multiplett neu auftretende Term kombiniert auch mit $\bar{F}^1$ und dürfte deshalb reell sein.

Nr. 41. λ 3265,62 — 3306,36 Å.-E. 7 Linien.

j / $\Delta\nu$		$\bar{p}$ 1	2	3
		200,36	176,80	
X	1	30 362,43	30 562,79	
	126,36			
	2	30 236,08	30 436,43	30 613,24
	196,89			
	3		30 239,55	30 416,34

Kombination $\bar{p}_i - X_j$

Da ν 30 416,34 den Zeemaneffekt (0), 5/3 besitzt, ist vermutlich $X = p^4$.

Intervallregel: $\Delta\bar{p}$ wie in Nr. 37.

$$\Delta X;\ 126{,}36 : 196{,}89 = \frac{1{,}9 : 3\ \text{beob.},}{2 : 3\ \text{theor.}}$$

Nr. 42. λ 3372,08 — 3415,54 Å.-E. 7 Linien.

j / $\Delta\nu$		$\bar{p}$ 1	2	3
		200,41	176,74	
Z	1	29 344,63	29 545,02	
	75,01			
	2	29 269,61	29 470,03	29 646,79
	104,28			
	3		29 365,78	29 542,49

Intervallregel: ΔZ; $75{,}01 : 104{,}28 = \frac{2{,}2 : 3\ \text{beob.},}{2 : 3\ \text{theor.}}$

Das Erscheinen einer Kombination $\overline{F}^1 - Z$ läßt es vermuten, daß Z als gestrichener Triplett-D-Term zu deuten ist.

Nr. 43. λ 2846,83 — 2929,62 Å.-E. 6 Linien.

j	$\Delta\nu$	$\overline{F}^1$ 2	3	4
		407,63	584,70	
Z 1		34 303,48		
	75,03			
2		34 228,45	34 636,09	
	104,29			
3		34 124,18	34 531,79	35 116,49

Kombination $\overline{F}_i^1 - Z_j$; $i = 2, 3, 4$; $j = 1, 2, 3$.

Intervallregel: ΔZ wie in Nr. 42; $\Delta \overline{F}^1$ wie in Nr. 20.

Ein Analogon zu dem hochliegenden Term d^3 ist ein von Walters mit U bezeichneter Term. Derselbe soll nach Walters vierfach sein. Da aber vierfache Terme in einem Spektrum ungeradzahliger Multiplizität nicht vorkommen können [1]), muß dieser U-Term vervollständigt werden. Dies ist in der Tat auf einwandfreie Weise möglich, und es zeigt sich, daß der U-Term als Bergmannterm $\overline{f}^3$ gedeutet werden muß. Die folgenden Multipletts sind Kombinationen von $\overline{f}^3$ mit f^1, $\bar{d}^1$, $\bar{g}^1$.

Nr. 44. λ 4838,52 — 5039,27 Å.-E. 13 Linien.

j	$\Delta\nu$	$\overline{f}^3$ 1	2	3	4	5
		184,69	281,13	377,60	372,45	
f^1 1		20 554,94	20 370,27			
	106,76					
2		20 661,72	20 477,01	20 195,91		
	164,88					
3			20 641,96	20 360,81	19 983,19	
	227,88					
4				20 588,66	20 211,09	19 838,64
	292,27					
5					20 503,37 [2])	20 130,91

Kombination $f_i^1 - \overline{f}_j^3$; $i, j = 1, 2, \ldots, 5$.

Das dem Waltersschen U-Term neu hinzugefügte fünfquantige Niveau gibt zu einem $\Delta \overline{f}^3_{45}$ von der Größe 372,45 cm^{-1} Veranlassung. Leider gehorcht dann der $\overline{f}^3$-Term nicht mehr der Intervallregel:

$$\Delta \overline{f}^3;\ 184{,}7 : 281{,}1 : 377{,}6 : 372{,}5 = \frac{1{,}95 : 3{,}0 : 4 : 3{,}95 \text{ beob.,}}{2 \quad : 3 \quad : 4 : 5 \text{ theor.}}$$

Aber die Intensitätsverteilung, der Zeemaneffekt der neuen Linie $\nu = 20131$ cm^{-1} und besonders das genaue Wiederauftreten der Differenz 372 in den folgenden Multipletts sprechen entschieden zugunsten unserer Verbesserung.

---

[1]) Auch unseren Term f^3 (von Walters R bezeichnet) gibt Walters nur vierfach an. Das (fehlende) Niveau f_5^3 ist durch viele Kombinationen gesichert.

[2]) Berechnet.

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
20 554,94	$f_1^1 - \bar{f}_1^2$	0	0	0	0	(0) 0
20 447,01	$f_2^1 - \bar{f}_2^2$	0	4,60	0	4,69	(0) 1
20 360,81	$f_3^1 - \bar{f}_3^2$	0	5,87	0	5,86	(0) 5 / 4
20 211,09	$f_4^1 - \bar{f}_4^2$	0	6,29	0	6,33	(0) 27 / 20
20 130,91	$f_5^1 - \bar{f}_5^2$	0	6,54	0	6,56	(0) 7 / 5

Nr. 45. λ 4565,68 — 4736,79 Å.-E. 12 Linien.

j		$\bar{f}^2$ 1	2	3	4	5
	$\Delta\nu$		184,64	281,13	377,57	372,47
$\bar{d}^1$	0	21 670,79				
	71,08					
	1	21 741,87	21 557,22			
	139,65					
	2	21 881,52	21 696,90	21 415,76		
	199,52					
	3		21 896,41	21 615,29	21 237,72	
	240,22					
	4			21 855,5 [1]	21 477,94	21 105,47

Kombination $d_i^1 - \bar{f}_j^2$: $i = 0, 1, \ldots, 4$; $j = 1, 2, \ldots, 5$.

Man beachte das Wiederauftreten der Differenz 372,47 cm^{-1}.

Läßt man nun den $\bar{f}^2$-Term mit den Termen f^2, $\bar{d}^2$ und $\bar{G}^1$ kombinieren, so erhält man drei Multipletts, die zwischen 7000 und 8900 Å.-E. liegen. Wir geben sie hier der Kürze halber nicht an; die einzelnen Linien und ihre Deutung finden sich in der Tabelle am Schluß als Nr. 45a, 45b und 45c aufgeführt. Es möge nur noch die Kombination mit dem Quintettüberbergmannterm g^1 angegeben werden.

Nr. 46. λ 7937,19 — 8509,60 Å.-E. 12 Linien.

j		$\bar{f}^2$ 1	2	3	4	5
	$\Delta\nu$		184,5	281,1	377,4	372,4
$\bar{g}^1$	2	12 364,9	12 180,4	11 899,5		
	244,5					
	3		12 425,0	12 143,9	11 765,6	
	354,2					
	4			12 498,1	12 120,7	11 748,2 [1]
	474,7					
	5				12 595,4	12 223,0
	— 61,5					
	6					12 161,5

Kombination $\bar{g}^1 - \bar{f}_j^2$; $i = 2, 3, \ldots, 6$; $j = 1, 2, \ldots, 5$.

[1]) Berechnet.

Diese Kombination ist deshalb wichtig, weil sie unsere schon in Nr. 15 ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die Frequenzdifferenz

$$\Delta\bar{g}^1_{56} = -61{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

ist. Das Minuszeichen bedeutet hier, daß nicht das Niveau $\bar{g}^1_6$ den größten Termwert hat, sondern $\bar{g}^1_5$. Die einzelnen Niveaus folgen ihrer Größe nach folgendermaßen aufeinander:

$$g^1_4 < \bar{g}^1_3 < \bar{g}^1_1 < \bar{g}^1_2 < \bar{g}^1_5.$$

Man könnte aus dieser Gruppierung der Teilniveaus auf eine Tendenz des Überbergmannterms schließen, aus einem verkehrten wieder ein regelrechter Term zu werden. Soweit dem Verfasser bekannt ist, wurde in den bisher analysierten Multiplettspektren noch kein Term aufgefunden, dessen einzelne Niveaus nach inneren Quantenzahlen geordnet, nicht im einen oder anderen Sinne der Größe nach aufeinanderfolgen.

Einige temperaturbeständige nicht sehr starke Linien finden sich noch, wie man aus der Kingschen Tabelle ersieht, bei 2850 Å.-E. Ein Teil derselben erweist sich, wie Walters und Goudsmit zeigen, als Kombinationen von bekannten, schon in der ersten Arbeit von Walters gefundenen Termen. Wir deuten sie als Kombinationen des Grundterms mit den beiden Überbergmanntermen:

$$d^1 - \bar{g}^1 \quad \text{und} \quad d^1 - \bar{G}^1,$$

die also dem Auswahlprinzip für k widersprechen. Die einzelnen Linien finden sich in der Tabelle am Schluß. Zwischen einigen noch nicht eingeordneten Linien von Klasse II, die nach King bei hohen Temperaturen Selbstumkehr zeigen, treten die $\Delta\nu$ des $\bar{f}^1$-Terms auf. Sie lassen sich folgendermaßen gruppieren:

Nr. 47. λ 2769,67 — 2851,80. 12(?) Linien.

j	$\Delta\nu$	$\bar{f}^1$ 1	2	3	4	5
		168,96	257,69	351,22	448,56	
$\bar{g}^2$	2	35055,32	35224,28	35481,96		
	72,52					
	3		35151,76	35409,45	35760,7 [1]	
	114,47					
	4			35294·98	35646,20	36094,74
	111,02					
	5				35535,15 [2]	35983,75 [2]
	6?					?

Die Intensitätsverteilung ist derart, daß stets die Übergänge $1 \longrightarrow 2$, $2 \longrightarrow 3$, $3 \longrightarrow 4$ usw. am stärksten sind. Aus diesem Grunde wäre eine Deutung des neuen Terms als Überbergmannterm $\bar{g}^2$ möglich.

[1]) Berechnet.

[2]) Dieses Linienpaar ist einem Multiplett von Walters entnommen, in welchem $\bar{f}^1$ mit einem fünffachen Term (von Walters mit $S_{1,2,3,4,5}$ bezeichnet) kombiniert. Wir halten diesen Term, wenigstens in seiner jetzigen Form, für nicht reell, da in seinen Kombinationen weder die Intensitäten die theoretisch zu fordernde Abstufung besitzen noch die gemessenen Zeemanaufspaltungen mit den berechneten übereinstimmen. Möglicherweise sind einzelne Teilniveaus dieses Terms reell (z. B. S_3).

§ 3. Ergänzungen im Triplettsystem. In einer neuen Arbeit stellt Walters einen dreifachen Term (von ihm J genannt) mit den j-Werten 2, 3, 4 fest, der, wie er selbst bemerkt, als Triplett-F-Term gedeutet werden muß. Dieser kombiniert mit dem tiefliegenden Term $\overline{F}^1$ in folgendem Multiplett:

Nr. 48. λ 5041,76 — 5332,91 Å.-E. 7 Linien.

j	$\Delta\nu$	$\overline{F}^1$ 2	$\overline{F}^1$ 3	$\overline{F}^1$ 4
		407,62	584,69	
F^0 2		19165,43	19573,05	
	328,91			
F^0 3		18836,53	19244,14	19828,82
	497,82			
F^0 4			18746,32	19331,01

Kombination $\overline{F}_i^1 - F_j^0$; $i, j = 2, 3, 4$.

Intervallregel: $\Delta\overline{F}^1$ wie in Nr. 20.

ΔF^0; 328,9 : 497,8 = $\frac{2{,}65 : 4 \text{ beob.}}{3 : 4 \text{ theor.}}$

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
19165,43	$\overline{F}_3^1 - F_2^0$	0	3,10	0	3,13	$\frac{(0)\ 2}{3}$
19244,14	$\overline{F}_3^1 - F_3^0$	0	5,06	0	5,08	$\frac{(0)\ 13}{12}$
19331,01	$\overline{F}_4^1 - F_4^0$	0	5,85	0	5,86	$\frac{(0)\ 5}{4}$

Durch Kombination mit $\overline{f}^1$ und dem Grundterm d^1 erhält man zwei Multipletts zwischen 4092,5 und 4239,85 bzw. 3143,24 und 3236,23 Å.-E., von welchen besonders das letztere starke und temperaturbeständige Linien enthält. Sie sind in der Tabelle aufgeführt (Nr. 48a).

Schließlich können wir noch einen neuen $\overline{D}$-Term angeben. Er kombiniert mit $\overline{F}^1$ in folgendem vollständigen Triplett:

Nr. 49. λ 5167,49 — 5446,92 Å.-E. 6 Linien.

j	$\Delta\nu$	$\overline{F}^1$ 2	$\overline{F}^1$ 3	$\overline{F}^1$ 4
		407,66	584,70	
$\overline{D}^0$ 1		18968,78		
	251,00			
$\overline{D}^0$ 2		18717,78	19125,44	
	363,77			
$\overline{D}^0$ 3		18353,90[1])	18761,67	19346,37

Kombination $\overline{F}_i^1 - \overline{D}_j^0$; $i = 2, 3, 4$: $j = 1, 2, 3$.

[1]) Fällt gerade mit der starken Kombination $\overline{f}_2^1 - \overline{d}_3^1$ zusammen.

Intervallregel: $\Delta \bar{F}^1$ wie in Nr. 20.

$\Delta \bar{D}^0$; 251,0 : 363,8 $=$ 2,1 : 3 beob. / 2 : 3 theor.

Zeemaneffekt.

Wellenzahl	Kombination	beob.		ber.		Typus
18717.78	$\bar{F}^1_4 - \bar{D}^0_3$	2,40	—	2,35	0,78	(3) ($\bar{6}$) 1 $\bar{4}$ $\bar{7}$ 10
		4,65	3,03	4,69	3,13	6
			5,40		5,47	
			7,91		7,82	

Durch Kombination mit dem Grundterm d^1 erhalten wir:

Nr. 50. λ 3191,67 — 3265,06 Å.-E. 9 Linien.

j / $\Delta\nu$		d^1 0	1	2	3	4
		89,96	184,12	288,08	415,95	
$\bar{D}^0$	1	30959,20	31049,16 [1])	31233,29		
	251,03					
	2		30798,15	30982,25	31270,32	
	363,71					
	3			30618,54	30906,62	31322,57

Kombination $\bar{d}^1_i - \bar{D}^0_j$; $i = 0, 1, \ldots 4$; $j = 1, 2, 3$.

Die Linien sind zum Teil sehr stark und temperaturbeständig. Einige Linien von $\bar{f}^1 - \bar{D}^0$ finden sich in der Tabelle.

§ 4. Allgemeine Schlußbemerkungen. In den vorigen Paragraphen haben wir die inzwischen gefundenen Gesetzmäßigkeiten des Quintett- und Triplettsystems in loser Folge zusammengestellt. Die Gruppen Nr. 37 bis 43 liefern uns einen gestrichenen p-Term, $\bar{p}$, dessen Aufspaltungen in deutlichem Widerspruch mit der Intervallregel stehen. An diesem $\bar{p}$-Term können wir nun unsere in der früheren Arbeit aufgestellte Erweiterung des Auswahlprinzips auf Kombinationen mit gestrichenen Termen prüfen. Wir behaupteten nämlich, daß bei Kombinationen zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen $\Delta k = 0$ sein muß, daß also Multipletts wie $(d\bar{p})$, $(\bar{d}f)$, $(\bar{d}f)$ usw. verboten sind. Wir konnten dies nur an den im langwelligen Gebiet liegenden Kombinationen $d^1 - \bar{f}^1$, $d^1 - \bar{F}^1$ und der im Ultraviolett gelegenen $\bar{f}^1 - d^2$ prüfen. Jetzt sind wir in der Lage, unsere Auswahl-

[1]) Berechnet.

regel an einer ins Sichtbare fallenden Kombination $d^1 - \bar{p}$ zu erproben. Die berechneten Wellenlängen (in Luft) finden sich in dem folgenden Schema:

	j	d^1 0	1	2	3	4
$\bar{p}$	1	5898,28	5867,17	5804,45		
	2		5936,99	5872,79	5775,04	
	3			5934,42	5834,64	5696,36

Wir haben in den Wellenlängentabellen des Eisenspektrums keine einzige dieser neuen Linien aufgeführt gefunden. Unsere Auswahlregel bestätigt sich also von neuem. Es wäre interessant nachzuprüfen, ob durch äußere elektrische Felder usw. diese verbotenen Kombinationen erzwungen werden können.

Da der Übergang vom $\bar{p}$- zum d^1-Term verboten ist, andererseits aber $\bar{p}$ tiefer liegt als p^1 oder $\bar{d}^1$, so ist $\bar{p}$ ebenso wie $\bar{f}^1$ und $\bar{F}^1$ ein metastabiler Term, d. h. ein im $\bar{p}$-Zustand befindliches Elektron kann nicht spontan in den Normalzustand d^1 zurückkehren.

Wir können nun sämtliche Terme des Eisenspektrums in ein Schema einordnen, worin alle erlaubten Kombinationen durch senkrechte oder wagerechte Pfeile dargestellt sind, die verbotenen durch geneigte Pfeile zu erhalten wären:

$$\begin{array}{ccccccc} p^1\,p^2\,p^3 & & d^1\,d^2\,\delta & & f^1\,f^2\,f^3 \\ P\;\pi & & & & F^0\,F^1\,\varphi \\ \bar{s} & \longleftrightarrow & \bar{p} & \longleftrightarrow & \bar{d}^1\,\bar{d}^2\,\bar{d}^3 & \longleftrightarrow & \bar{f}^1\,\bar{f}^2\,\bar{F}^1 & \longleftrightarrow & \bar{g}^1\,\bar{G}^1 \\ & & & & \bar{D}^0\,\bar{D}^1\,\bar{\delta} \end{array}$$

Das Schema zeigt deutlich die Gleichberechtigung, ja Überlegenheit des Systems der gestrichenen Terme über die ungestrichenen.

In der früheren Arbeit vermutete der Verf., daß die nahe aneinander liegenden Terme p^1, p^2, (p^3); $\bar{d}^1$, $\bar{d}^2$, $\bar{d}^3$; f^1, f^2, f^3 als aufeinanderfolgende Glieder von Termfolgen mp, $m\bar{d}$ und mf aufzufassen seien. Im Gegensatz hierzu steht ein sehr beachtenswerter Versuch einer Termordnung von H. Gieseler und W. Grotrian[1]), demzufolge die beiden ungestrichenen Terme d^1 und d^2 Glieder $3d$ und $4d$ einer Termserie seien, die nahe beieinander liegenden Terme p^i, $\bar{d}^i$, f^i aber als erste Glieder von neun Termfolgen sein sollen, die sich anderen Grenzen nähern wie die Terme md. Allerdings geschieht die Einführung dieser neuen Termkategorie im Eisenspektrum durchaus ad hoc, im Gegensatz zu unserer

[1]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 165, 1924.

Trennung zwischen dem gestrichenen und ungestrichenen Termsystem, die sich aus den Kombinationen zwangläufig ergibt. Die neuen verschobenen Terme, die sich in ihren Kombinationen durch nichts von den gewöhnlichen unterscheiden, könnten nach Wentzel[1]) als „zweigestrichene" Terme aufgefaßt werden. Die Bezeichnung „verschoben" von Gieseler und Grotrian trifft wohl nicht das Wesentliche dieser neuen Termart; sie paßt ebensowohl auf die gestrichenen Terme. Als schwerwiegendes Argument zugunsten der Deutung von d^1 und d^2 als konsekutive Glieder einer Termserie geben die Verff. ein Multiplett $p^1 - d^3 = p^1 - 5d$ an, das sich indessen aus sehr schwachen Linien zusammensetzt. Die Realität dieses Multipletts vorausgesetzt, erhalten Gieseler und Grotrian für die Ionisierungsarbeit den plausiblen Wert $66000\,\mathrm{cm}^{-1} = 8{,}15$ Volt. Den Septetterm δ hätten wir dann als Glied 4δ einer Termserie $m\delta$ anzusehen. Das Nichtauftreten eines früheren Gliedes 3δ erinnert an das Fehlen des Tripletterms $3s$ im Calciumspektrum.

Ferner können wir analog zur Termfolge md die Terme $\bar{f}^1$ und $\bar{f}^2$ als Glieder $4f$ und $5\bar{f}$ einer Folge $m\bar{f}$ auffassen. Durch Ansetzen einer Serienformel sieht man ein, daß ein Unterschied zwischen den Grenzen der Termfolgen md und $m\bar{f}$ nur klein sein kann (mit anderen Worten nehmen wir an: $\infty d = \infty \bar{f} = 66000\,\mathrm{cm}^{-1}$, so lassen sich $4\bar{f}$ und $5\bar{f}$ durch eine Serienformel mit kleiner Ritzkorrektion ungezwungen darstellen). Es ist dies wohl der Hauptgrund für die für das Eisenspektrum charakteristische Gleichberechtigung der gestrichenen und der ungestrichenen Terme. Auf folgenden merkwürdigen Zusammenhang sei hierbei hingewiesen: In bezug auf die Lage der Terme mit demselben k gleichen sich nicht — wie man zuerst glauben sollte — die entsprechenden gestrichenen und ungestrichenen Terme: vielmehr liegen die Terme $\bar{p}$, d, $\bar{f}$, g... in gleicher Weise besonders tief und zeigen Serienzusammenhänge, während die einzelnen Terme vom Typus $\bar{s}$, p, $\bar{d}$, f, $\bar{g}$ bedeutend höher und näher beieinander liegen, d. h. im Sinne von Gieseler und Grotrian „verschobene" Terme sind.

Wir geben jetzt noch eine nach Wellenlängen geordnete Tabelle der in dieser Arbeit gedeuteten Fe-Linien. Die Anordnung ist wie früher. Die Wellenlängen sind für einige Linien im Ultraviolett die von Schumacher, im Roten von λ 6625 Å.-E. an die von Meggers und Kiess und im ganzen übrigen Gebiet die von Burns gemessenen. Vgl. Kayser-Konen, Handbuch der Spektroskopie, 7. Bd.

---

[1]) G. Wentzel, Phys. ZS. **25**, 182, 1924.

Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung	Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung
40a	2350,43	42532,4	2	—	$d_4^1 - p_3^3$	43	2886,318	34636,09	3	IV	$\overline{F}_3^1 - Z_2$
40a	55,33	443,6	ber.	—	$d_3^1 - p_2^3$	40	93,763	546,98	1	IV A	$\overline{f}_2^1 - p_3^3$
40a	59,16	374,8	ber.	—	$d_2^1 - p_1^3$	43	95,036	531,79	8	III	$\overline{F}_3^1 - Z_3$
40a	69,458	190,7	2	—	$d_1^1 - p_1^3$	43	2914,305	303,48	3	IV	$\overline{F}_2^1 - Z_1$
40a	71,44	155,5	4	—	$d_2^1 - p_2^3$	43	20,693	228,45	5	IV	$\overline{F}_2^1 - Z_2$
40a	73,628	116,6	4	—	$d_3^1 - p_3^3$	43	29,618	124,18	2	IV	$\overline{F}_2^1 - Z_3$
40a	74,2	101	1	—	$d_0^1 - p_1^3$	48a	3143,242	31805,11	5	III A	$d_4^1 - F_3^0$
40a	81,85	41971,3	2	—	$d_1^1 - p_2^3$	48a	51,867	718,07	1	—	$d_3^1 - F_2^0$
40a	89,979	828,6	4	—	$d_2^1 - p_3^3$	48a	80,764	429,94	10	I A	$d_2^1 - F_2^0$
47	2769,671	36094,74	1	III	$\overline{f}_5^1 - \overline{g}_4^2$?	48a	84,903	389,07	15r	I A	$d_3^1 - F_3^0$
47	78,226	35983,75	20	III	$\overline{f}_5^1 - \overline{g}_6^2$?	50	91,666	322,57	15r	I A	$d_4^1 - \overline{D}_3^0$
46b	95,008	767,55	3	III	$d_4^1 - \overline{G}_4^1$	48a	93,214	307,39	25r	I A	$d_4^1 - F_4^0$
47	95,55	760,7	ber.	—	$\overline{f}_4^1 - \overline{g}_3^2$?	50	97,00	270,32	1	—	$d_3^1 - D_2^0$
47	2804,523	646,20	20	II	$\overline{f}_4^1 - \overline{g}_4^2$?	48a	99,526	245,62	8	II	$d_1^1 - F_2^0$
46a	07,244	611,64	2	III	$d_4^1 - \overline{g}_3^1$	50	3200,790	233,29	6	III A	$d_2^1 - \overline{D}_1^0$
47	13,288	535,15	30 R	II	$\overline{f}_4^1 - \overline{g}_5^2$?	48a	14,396	101,02	15r	I A	$d_2^1 - F_3^0$
47	17,506	481,96	6	III	$\overline{f}_3^1 - \overline{g}_2^2$?	50	19,77	049,16	ber.	—	$d_1^1 - \overline{D}_1^0$
46a	20,807	440,43	2	IV	$d_3^1 - \overline{g}_2^1$	50	26,727	30982,25	5	III A	$d_2^1 - \overline{D}_2^0$
47	23,276	409,45	20	II	$\overline{f}_3^1 - \overline{g}_3^2$?	50	29,129	959,20	8	II A	$d_0^1 - \overline{D}_1^0$
46b	25,687	379,23	6	II	$d_4^1 - \overline{G}_5^1$	50	34,623	906,62	15r	I A	$d_3^1 - \overline{D}_3^0$
46b	27,894	351,61	5	III	$d_3^1 - \overline{G}_4^1$	48a	36,231	891,25	20r	I A	$d_3^1 - F_4^0$
47	32,433	294,98	25r	II	$\overline{f}_3^1 - \overline{g}_4^2$?	50	46,015	798,15	12	I	$d_1^1 - \overline{D}_2^0$
46a	35,455	257,36	6	I	$d_4^1 - \overline{g}_4^1$	50	65,057	618,54	15r	I A	$d_2^1 - \overline{D}_3^0$
47	38,118	224,28	10	III	$\overline{f}_2^1 - \overline{g}_2^2$?	41	65,622	613,24	15	III	$\overline{p}_3 - X_2$
46a	40,422	195,70	6	II	$d_3^1 - \overline{g}_3^1$	41	71,013	562,79	15	III	$\overline{p}_2 - X_1$
40	43,629	156,02	10	III	$\overline{f}_4^1 - \overline{p}_3^3$	41	84,593	436,43	5	IV	$\overline{p}_2 - X_2$
46a	43,928	152,30	1	—	$d_2^1 - \overline{g}_2^1$	41	86,763	416,34	20	III	$\overline{p}_3 - X_3$
47	43,974	151,76	20r	II	$\overline{f}_2^1 - \overline{g}_3^2$?	41	92,599	362,43	8	IV	$\overline{p}_1 - X_1$
40	45,596	131,71	8	III	$\overline{f}_3^1 - \overline{p}_2^3$	41	3305,980	239,55	20	III	$\overline{p}_2 - X_3$
43	46,830	116,49	3	IV	$\overline{F}_4^1 - Z_3$	41	06,358	236,08	20	III	$\overline{p}_1 - X_2$
40	48,714	093,27	5	III	$\overline{f}_2^1 - \overline{p}_1^3$	42	72,081	29646,79	3	IV	$\overline{p}_3 - Z_2$
47	51,798	055,32	15r	II	$\overline{f}_1^1 - \overline{g}_2^2$?	42	83,697	545,02	5	IV	$\overline{p}_2 - Z_1$
46a	58,898	34968,25	5	II	$d_1^1 - \overline{g}_2^1$	42	83,987	542,49	8	IV	$\overline{p}_3 - Z_3$
40	62,496	924,31	4	IV	$\overline{f}_1^1 - \overline{p}_1^3$	42	92,308	470,03	8	IV	$\overline{p}_2 - Z_2$
46a	63,866	907,60	8	I	$d_2^1 - \overline{g}_3^1$	42	3404,351	365,78	6	IV	$\overline{p}_2 - Z_3$
40	66,629	873,97	7	II	$\overline{f}_2^1 - \overline{p}_2^3$	42	06,805	344,63	6	IV	$\overline{p}_1 - Z_1$
46a	69,313	841,34	10	I	$d_3^1 - \overline{g}_4^1$	42	15,537	269,61	4	IV	$\overline{p}_1 - Z_2$
40	72,338	804,65	7	III	$\overline{f}_3^1 - \overline{p}_3^3$	39	3943,346	25352,02	1	IV	$\overline{p}_2 - p_1^3$
46a	74,176	782,39	10	I	$d_4^1 - \overline{g}_5^1$	39	49,956	309,60	4	III	$\overline{p}_3 - p_2^3$
40	80,577	705,11	2	IV	$\overline{f}_1^1 - \overline{p}_2^3$	39	74,766	151,61	1	—	$\overline{p}_1 - p_1^3$

Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung	Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung
39	3977,747	25132,78	5	III	$\bar{p}_2 - p_2^3$	34	4375,934	22845,87	15	I	$d_4^1 - \varphi_5$
39	4001,667	24982,55	3	III	$\bar{p}_3 - p_3^3$	34	89,251	776,55	10	I A	$d_3^1 - \varphi_2$
39	09,718	932,39	5	III	$\bar{p}_1 - p_2^3$	34	4405,01	695,00	ber.	—	$d_3^1 - \varphi_3$
39	30,194	805,71	3 n	IV	$\bar{p}_2 - p_3^3$	37 c	07,716	681,13	5	III	$\bar{p}_3 - \bar{d}_2^3$
—	92,512	428,00	1	—	$\bar{f}_4^1 - F_3^0$	37 c	08,420	677,51	6	III	$\bar{p}_2 - \bar{d}_1^3$
—	4100,745	378,96	3	II A	$\bar{f}_5^1 - F_4^0$	34	27,313	580,74	12	I	$d_3^1 - \varphi_4$
36	34,343	180,84	1	—	$d_4^1 - \pi_3$	37 c	30,622	563,88	6	II	$\bar{p}_1 - \bar{d}_0^3$
—	39,934	148,18	2	II A	$\bar{f}_2^1 - F_2^0$	34	35,154	540,82	10	I A	$d_2^1 - \varphi_1$
36	49,77	090,95	ber.	—	$d_3^1 - \pi_2$	37 c	42,349	504,35	12	III	$\bar{p}_2 - \bar{d}_2^3$
—	52,176	076,98	4	II A	$\bar{f}_3^1 - F_3^0$	34	45,48	488,47	1	—	$d_2^1 - \varphi_2$
—	72,748	23958,3	4	II A	$\bar{f}_3^1 - \overline{D}_2^0$	37 c	47,727	477,09	9	II	$\bar{p}_1 - \bar{d}_1^3$
—	73,925	951,5	2	II A	$\bar{f}_2^1 - \overline{D}_1^0$	37 c	59,128	419,63	10	II	$\bar{p}_3 - \bar{d}_3^3$
—	74,917	945,8	5	II A	$\bar{f}_4^1 - \overline{D}_3^0$	34	61,658	406,92	12	I	$d_2^1 - \varphi_3$
—	77,598	930,47	4	II A	$\bar{f}_4^1 - F_4^0$	34	66,557	382,35	12	I	$d_1^1 - \varphi_0$
31	87,052	876,44	20	III	$\delta_3 - \delta_2$	34	71,66	356,71	ber.	—	$d_1^1 - \varphi_1$
31	87,812	872,11	20	III	$\delta_4 - \delta_3$	34	82,176	304,36	15 {4	I A	$d_1^1 - \varphi_2$
31	91,446	851,42	15	III	$\delta_2 - \delta_1$	37 c	82,262	303,92	15 {6	I	$\bar{p}_1 - \bar{d}_2^3$
31	98,314	812,39	20	III	$\delta_5 - \delta_4$	34	89,744	266,76	12	I A	$d_0^1 - \varphi_1$
36	99,99	802,89	9	I A	$d_2^1 - \pi_2$	37 c	94,571	242,85	12	II	$\bar{p}_2 - \bar{d}_3^3$
36	4206,703	764,91	12	I A	$d_3^1 - \pi_3$	37 c	4528,624	075,58	18	II	$\bar{p}_3 - \bar{d}_4^3$
31	10,362	744,26	15	III	$\delta_1 - \delta_1$	45	65,684	21896,41	1	—	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_2^2$
31	14,49	720,99	ber.	—	$\delta_2 - \delta_2$	45	68,789	881,52	1	—	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_1^2$
36	16,185	711,47	10	I	$d_4^1 - \pi_4$	45	74,43	855,5	ber.	—	$\bar{d}_4^1 - \bar{f}_3^2$
31	22,225	677,54	12	III	$\delta_3 - \delta_3$	45	98,138	741,87	1	—	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_1^2$
36	32,724	618,82	8	I A	$d_1^1 - \pi_2$	45	4607,665	696,90	3 n	V	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^2$
31	33,614	613,85	18	III	$\delta_1 - \delta_2$	45	13,217	670,79	2 n	V	$\bar{d}_0^1 - \bar{f}_1^2$
31	35,953	600,81	25	III	$\delta_4 - \delta_4$	45	25,061	615,29	3	IV	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^2$
—	39,846	579,13	2	I	$\bar{f}_3^1 - F_4^0$	45	37,522	557,22	3	IV	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^2$
31	50,134	522,07	25	III	$\delta_2 - \delta_3$	45	54,637	477,94	5	IV	$\bar{d}_4^1 - \bar{f}_4^2$
36	58,322	476,85	10	I A	$d_2^1 - \pi_3$	45	68,153	415,76	6	IV	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_3^2$
31	60,489	464,90	35	III	$\delta_5 - \delta_5$	45	4707,287	237,72	8	IV	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^2$
31	71,171	406,22	20	III	$\delta_3 - \delta_4$	45	36,788	105,47	12	II?	$\bar{d}_4^1 - \bar{f}_5^2$
38	82,408	344,80	12	III	$p_3 - s_2$	44	4838,519	20661,72	2	—	$f_2^1 - \bar{f}_1^2$
36 30	91,465	295,50	10	I A	$d_3^1 - \pi_4$ / $\overline{F}_3^1 - g_2^1$	44	43,156	641,96	2	—	$f_3^1 - \bar{f}_2^2$
						44	55,688	588,66	2	—	$f_4^1 - \bar{f}_3^2$
31	99,254	253,33	18	III	$\delta_4 - \delta_5$	33	59,757	571,49	15	III	$\varphi_2 - \delta_1$
38	4315,090	167,99	10	III	$\bar{p}_2 - \bar{s}_2$	44	63,655	554,94	2	—	$f_1^1 - \bar{f}_1^2$
34	25,73	110,92	ber.	—	$d_4^1 - \varphi_3$	33	71,333	522,54	25	III	$\varphi_3 - \delta_2$
34	47,239	22996,66	1	I A	$d_4^1 - \varphi_4$	33	72,154	519,08	20	III	$\varphi_1 - \delta_1$
38	52,740	967,60	9	III	$\bar{p}_1 - \bar{s}_2$	44	75,88	503,37	ber.	—	$f_5^1 - \bar{f}_4^2$

Nr.	λ_{Luft}	$\nu_{Vac.}$	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung	Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung
33	4878,226	20493,53	12	III	$\varphi_0 - \delta_1$	37	5198,717	19230,16	4	IV	$\bar{p}_1 - p_2^3$
44	82,168	477,01	2	—	$f_2^1 - \bar{f}_2^3$	37	5202,342	216,76	8	IV	$\bar{p}_3 - p_3^3$
33	90,770	440,99	25	III	$\varphi_2 - \delta_2$	35	04,585	208,49	2	I A	$d_2^1 - \delta_2$
33	91,510	437,90	50	III	$\varphi_4 - \delta_3$	48	16,277	165,43	10	II	$\bar{F}_2^1 - F_2^0$
33	4903,325	388,65	12	III	$\varphi_1 - \delta_2$	35	21,44	146,50	ber.	—	$d_3^1 - \delta_4$
44	07,745	370,27	1	—	$f_1^1 - \bar{f}_2^3$	35	25,533	131,48	2	I A	$d_1^1 - \delta_1$
44	10,032	360,81	2	—	$f_3^1 - \bar{f}_3^3$	32	26,876	126,57	15	IV	$\pi_2 - \delta_2$
33	19,008	323,64	30	III	$\varphi_3 - \delta_3$	49	27,187	125,44	40	II	$\bar{F}_3^1 - \bar{D}_2^0$
33	20,521	317,40	60	III	$\varphi_5 - \delta_4$	32	32,954	104,36	40	III	$\pi_4 - \delta_5$
33	38,828	242,08	10	IV	$\varphi_2 - \delta_3$	35	47,052	053,02	2	I A	$d_2^1 - \delta_3$
44	46,401	211,09	2	IV	$f_4^1 - \bar{f}_4^3$	35	50,212	041,55	1	I A	$d_0^1 - \delta_1$
44	50,121	195,91	1	—	$f_2^1 - \bar{f}_3^3$	37	50,650	039,97	6	IV	$\bar{p}_2 - p_3^3$
33	57,311	166,60	20	III	$\varphi_4 - \delta_4$	35	54,956	024,37	2	I A	$d_1^1 - \delta_2$
33	57,612	165,38	60	III	$\varphi_6 - \delta_5$	32	66,569	18982,42	30	IV	$\pi_3 - \delta_4$
44	66,104	130,91	5	V	$f_5^1 - \bar{f}_5^3$	49	70,357	968,78	30	II	$\bar{F}_2^1 - \bar{D}_1^0$
33	85,562	052,34	7	V	$\varphi_3 - \delta_4$	32	81,804	927,67	10	IV	$\pi_2 - \delta_3$
44	5002,815	19983,19	2	—	$f_3^1 - \bar{f}_4^3$	48	5307,362	836,53	2	III	$\bar{F}_2^1 - F_3^0$
33	06,134	969,94	20	III	$\varphi_5 - \delta_5$	49	28,539	761,67	15	II	$\bar{F}_3^1 - \bar{D}_3^0$
44	39,266	838,64	2	—	$f_4^1 - \bar{f}_5^3$	48	32,906	746,32	4	I?	$\bar{F}_3^1 - F_4^0$
48	41,763	828,82	10	III	$\bar{F}_4^1 - F_3^0$	49	41,031	717,78	20	II	$\bar{F}_2^1 - \bar{D}_2^0$
33	44,22	819,09	1	—	$\varphi_4 - \delta_5$	49	5446,922	353,90	40	I	$\bar{F}_2^1 - \bar{D}_3^0$
35	60,09	755,98	1	—	$d_4^1 - \delta_3$	9					$f_2^1 - d_2^1$
32	68,784	723,11	10	V	$\pi_4 - \delta_3$	37 b	6137,005	16290,09	1	—	$\bar{p}_2 - d_1^2$
37	79,228	682,54	6	IV	$\bar{p}_2 - p_1^2$	37 b	51,630	251,35	1	—	$\bar{p}_3 - d_2^2$
37	98,706	607,36	8	IV	$\bar{p}_3 - p_2^2$	37 b	73,346	194,19	1	—	$\bar{p}_1 - d_0^2$
48	5107,645	573,05	8	II	$\bar{F}_3^1 - F_2^0$	37 b	6213,440	089,74	5	III	$\bar{p}_1 - d_1^2$
35	10,414	562,45	4	I	$d_4^1 - \delta_4$	37 b	19,290	074,59	6	III	$\bar{p}_2 - d_2^2$
35	27,70	496,54	ber.	—	$d_3^1 - \delta_2$	37 b	65,145	15956,92	6	III	$\bar{p}_3 - d_3^2$
37	31,477	482,16	1	—	$\bar{p}_1 - p_1^2$	—	80,622	917,6	2	I A	$f_5^1 - \varphi_5$
32	39,269	452,61	10	IV	$\pi_3 - \delta_2$	37 b	97,803	874,16	5	III	$\bar{p}_1 - d_2^2$
32	39,481	451,81	20	IV	$\pi_4 - \delta_4$	37 b	6335,341	780,11	10	III	$\bar{p}_2 - d_3^2$
37	42,540	430,55	1	—	$\bar{p}_2 - p_2^2$	—	58,684	722,2	3	I A	$f_5^1 - \varphi_6$
35	66,288	350,88	3	I A	$d_4^1 - \delta_5$	—	6400,335	619,9	1	—	$f_4^1 - \varphi_4$
49	67,492	346,37	40	II	$\bar{F}_4^1 - \bar{D}_3^0$	37 b	30,859	545,73	10	III	$\bar{p}_3 - d_4^2$
35	68,904	341,08	3	I A	$d_3^1 - \delta_3$	—	62,737	469,1	—	?	$f_4^1 - \varphi_5$
48	71,601	331,01	20	II	$\bar{F}_4^1 - F_4^0$	—	98,950	382,9	—	—	$f_3^1 - \varphi_3$
35	75,72	315,64	ber.	—	$d_2^1 - \delta_1$	—	6574,238	206,7	—	—	$f_2^1 - \varphi_2$
32	91,475	257,00	20	IV	$\pi_2 - \delta_1$	—	6625,04	090,2	—	—	$f_1^1 - \varphi_1$
32	92,364	253,70	30	IV	$\pi_3 - \delta_3$	45 b	6819,59	14659,6	ber.	—	$d_4^2 - f_3^3$
48	94,950	244,14	10	I	$\bar{F}_3^1 - F_3^0$	45 b	80,65	529,5	1	—	$d_3^2 - f_2^3$

Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung	Nr.	λ_{Luft}	ν_{Vac}	Intensität (King)	Temperaturklasse (King)	Bezeichnung
45b	6933,05	14419,7	ber.	—	$\overline{d}_4^2 - \overline{f}_1^2$	46	7937,19	12595,4	9	—	$\overline{g}_6^1 - \overline{f}_4^2$
45b	99,92	282,0	4	—	$\overline{d}_4^2 - \overline{f}_4^2$	46	99,00	498,1	6	—	$\overline{g}_4^1 - \overline{f}_3^2$
45b	7016,30	248,6	1	—	$\overline{d}_3^2 - \overline{f}_3^2$	46	8046,08	425,0	5	—	$\overline{g}_3^1 - \overline{f}_2^2$
45b	22,98	235,1	5	—	$\overline{d}_2^2 - \overline{f}_2^2$	46	85,19	364,9	5	—	$\overline{g}_2^1 - \overline{f}_1^2$
45b	38,23	204,2	4	—	$\overline{d}_1^2 - \overline{f}_1^2$	46	8179,03	223,0	1	—	$\overline{g}_5^1 - \overline{f}_5^2$
45b	90,41	099,7	6	—	$\overline{d}_0^2 - \overline{f}_1^2$	46	8207,75	180,4	1	—	$\overline{g}_2^1 - \overline{f}_2^2$
45b	7130,96	019,5	10	—	$\overline{d}_1^2 - \overline{f}_2^2$	46	20,41	161,5	7	—	$\overline{g}_6^1 - \overline{f}_5^2$
45b	64,49	13953,9	9	—	$\overline{d}_2^2 - \overline{f}_3^2$	46	32,33	143,9	2	—	$\overline{g}_3^1 - \overline{f}_3^2$
45b	87,36	909,5	10	V	$\overline{d}_3^2 - \overline{f}_5^2$	46	48,09	120,7	3	—	$\overline{g}_4^1 - \overline{f}_4^2$
45b	7207,41	870,8	10	V	$\overline{d}_3^2 - \overline{f}_4^2$	37a	8327,04	005,8	8	—	$\overline{p}_2 - p_1^1$
45a	88,79	715,9	4	—	$f_4^2 - f_5^2$	45c	31,94	11998,7	6	—	$\overline{G}_5^1 - \overline{f}_4^2$
45a	93,01	708,0	6	—	$f_5^2 - \overline{f}_4^2$	45c	39,41	988,0	4	—	$\overline{G}_4^1 - \overline{f}_3^2$
45a	7306,60	682,5	5	—	$f_5^2 - \overline{f}_4^2$	45c	60,79	957,3	2	—	$\overline{G}_3^1 - \overline{f}_2^2$
45a	11,13	674,0	4	—	$f_1^2 - \overline{f}_0^2$	37a	87,74	918,9	8	—	$\overline{p}_3 - p_2^1$
45a	89,43	529,1	7	—	$f_1^2 - \overline{f}_1^2$	46	8401,42	899,5	1	—	$\overline{g}_2^1 - \overline{f}_3^2$
45a	7411,21	489,4	8	—	$f_2^2 - \overline{f}_2^2$	37a	68,35	805,4	7	—	$\overline{p}_1 - p_1^1$
45a	45,80	426,7	9	—	$f_3^2 - \overline{f}_3^2$	46	97,00	765,6	2	—	$\overline{g}_3^1 - \overline{f}_4^2$
45a	91,68	344,5	2	—	$f_1^2 - \overline{f}_2^2$	46	8509,60	748,2	ber.	—	$\overline{g}_4^1 - \overline{f}_5^2$
45a	95,12	338,3	8	—	$f_4^2 - \overline{f}_4^2$	37a	14,01	742,1	3	—	$\overline{p}_2 - p_2^1$
45a	7511,09	310,0	9	—	$f_5^2 - \overline{f}_5^2$	37a	98,79	626,4	1	—	$\overline{G}_5^1 - \overline{f}_5^2$
45a	68,94	208,3	4	—	$f_3^2 - \overline{f}_3^2$	37a	8661,85	541,7	6	—	$\overline{p}_1 - p_2^1$
45a	7661,24	049,1	3	—	$f_3^2 - \overline{f}_4^2$	37a	88,58	506,2	7	—	$\overline{p}_3 - p_3^1$
45a	7710,40	12965,9	3	—	$f_4^2 - \overline{f}_5^2$	37a	8824,18	329,4	6	—	$\overline{p}_2 - p_3^1$

Die Zahl der in dieser Tabelle angeführten Linien zusammen mit den in der früheren Arbeit gedeuteten ist rund 600, darunter alle starken oder temperaturbeständigen Linien des Eisenspektrums. Wieviel Prozent aller Fe-Linien überhaupt nunmehr eingeordnet sind, ist schwierig zu sagen, da von den verschiedenen Beobachtern sehr abweichende Linienzahlen angegeben werden. Mit der von Exner und Hascheck angegebenen Zahl sind ein Viertel aller Linien des Eisenspektrums klassifiziert.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Sommerfeld, bin ich für vielfachen Rat und dauernde Förderung zu aufrichtigstem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoretische Physik, Mai 1924.

Sondenmessungen am Lichtbogen mit Hochfrequenzströmen.

Von **A. Hagenbach** und **M. Wehrli** in Basel.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1924.)

1. Im Anschluß an eine kürzlich erschienene Arbeit werden mit einem dem Lichtbogen überlagerten Hochfrequenzstrome die Hochfrequenzwiderstände und damit die gegenelektromotorischen Kräfte (G. E. K.) der einzelnen Bogenteile von Homogen-, Docht- und Effektkohlenbogen gemessen. 2. Die Resultate Duddells werden bestätigt. 3. Für den Dochtkohlenbogen wird an der Anode eine G. E. K. von 15,1 an der Kathode von — 2,3 Volt gefunden. 4. Für den Effektkohlenbogen betragen diese Größen — 2,1 und — 3,3 Volt. 5. Das Ergebnis der letzten Arbeit, daß die G. E. K. in der Gassäule verschwindet, wird bestätigt. 6. Es wird ein Zusammenhang zwischen Gassäulenwiderstand und spektraler Lichtemission gefunden, da bei den Dochtkohlen vor Anode und Kathode sowohl der Widerstand als auch die spektrale Emission verschieden ist. 7. Die G. E. K. an der Anode steigt mit wachsender Kratertemperatur; zugleich wächst der Anodenfall.

§ 1. Einleitung. In einer Arbeit, die kürzlich erschienen ist[1]), wurde von uns eine Methode angegeben, um den Hochfrequenz-Wechselstromwiderstand eines Lichtbogens zu bestimmen. Daraus kann man bekanntlich seine gegenelektromotorische Kraft (G. E. K.), Arbeit 1, S. 96, berechnen. Der Sitz dieser G. E. K. wurde nahe an oder in den Elektroden gefunden. Die vorliegende Arbeit soll die Widerstandsverteilung im Bogen näher festlegen und damit zugleich die G. E. K. an der Anode und an der Kathode einzeln bestimmen. Die einzige Messung dieser Art wurde schon von Duddell[2]) ausgeführt. Er führte dabei eine Kohlensonde von 2 mm Durchmesser in den Bogen ein und fand folgendes: Für Homogenkohlen „Couradty Noris" vom Durchmesser 11 mm, der Bogenlänge 6 mm und der Stromstärke 9,91 Amp. beträgt die G. E. K. an der Kathode — 6,1 Volt, an der Anode 16,7 Volt, d. h. es besteht die Ungleichung:

$$E_1/I \gtrless W_1 \begin{matrix}\text{Anode}\\ \text{Kathode,}\end{matrix}$$

wenn wir mit E_1 die Gleichstromspannung, mit W_1 den Wechselstromwiderstand zwischen der Sonde und einer Elektrode und mit I den Betriebsstrom des Bogens bezeichnen.

---

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20,** 96, 1923. (Arbeit 1.)

[2]) W. Duddell, Phil. Trans. (A) **203,** 305, 1904, oder A. Hagenbach, Der elektr. Lichtbogen, Handbuch der Radiologie IV, **2** (Rad. IV, 2), S. 102, 2. Auflage. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1924.

§ 2. Meßanordnung. Auch bei dieser Untersuchung gelangten Kohlensonden zur Verwendung, und zwar von 1,1 mm Durchmesser. Sie sind dem Nernststifte vorzuziehen, da sie sich von selbst scharf zuspitzen. Der Sondenhalter war so eingerichtet, daß die Sonden sowohl in ihrer eigenen Richtung, als auch parallel zur Bogenachse mittels Mikrometerschrauben verschoben werden konnten. Ihre Stellung wurde im siebenfach vergrößerten projizierten Bilde des Bogens abgelesen. Eine Anordnung nach dem von uns verwendeten Prinzip der Strommessung mittels Thermokreuz mußte verlassen werden, da der Übergangswiderstand Sonde—Bogen neben dem Bogenwiderstand zu stark ins Gewicht fiel und

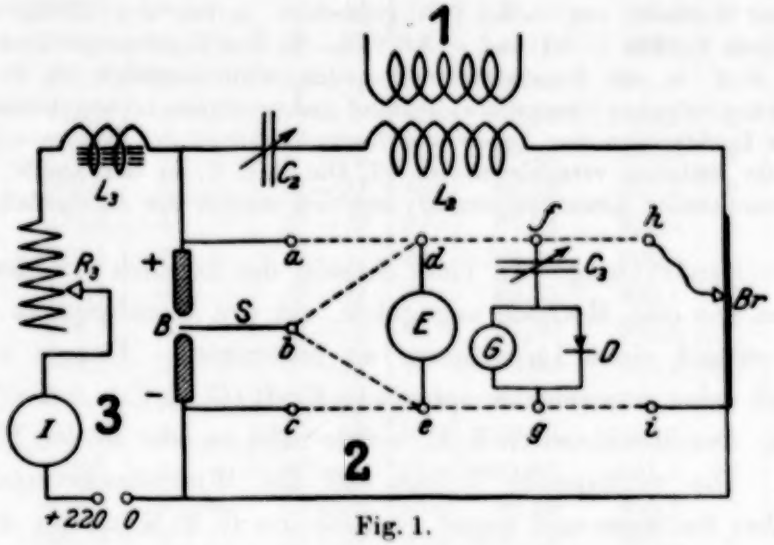


Fig. 1.

zu wenig definiert war. Wir kehrten deshalb zu dem bereits von Duddell sowie Hagenbach und Percy[1]) gebrauchten Prinzip der Spannungsmessung zurück. Die von letzteren Autoren angegebene Methode hat den Nachteil, daß eine Einzelmessung zu viel erfordert; denn bei dem raschen Abbrand der Sonde und der Instabilität des Bogens ist eine rasche Messung notwendig. Die endgültige Meßanordnung ist in Fig. 1 dargestellt.

3 ist der Betriebsstromkreis, und 1 der Hochfrequenzröhrengenerator (Arbeit 1, Seite 97), die beide von unserer letzten Anordnung übernommen wurden.

2 ist der sekundäre Schwingungskreis, dem der hochfrequente Meßstrom entnommen wird, C_2 die variable Kapazität und L_2 die Selbst-

[1]) A. Hagenbach und R. Percy, Arch. sc. phys. et nat. **4**, 363, 1922; Rad. IV, **2**, 110.

induktion. Der Meßstrom fließt stets sowohl durch den Bogen *B* als auch durch den Vergleichswiderstand *Br*. Die Kathode des Bogens *c*, damit auch das eine Ende von *Br*, sind geerdet. *a*, *b* ... *i* sind Quecksilbernäpfe auf Paraffin zur Herstellung der verschiedenen Verbindungen. An *b* liegt die Sonde *S*. Zwischen *e* und *d* befindet sich ein Gleichstrom-Präzisionsvoltmeter von Siemens und Halske *E* mit 49000 Ohm Vorschaltwiderstand. Zwischen *g* und *f* ist der Spannungsmesser für Hochfrequenzstrom, bestehend aus dem Drehkondensator C_3, dem Kristalldetektor *D* (Pyrit-Zinkit) und dem Zeigergalvanometer von Hartmann und Braun.

Um z. B. den Widerstand des Bogenstückes *ab* zu messen, wird die Verbindung *a*—*d*—*f* und *b*—*e*—*g* hergestellt und am Galvanometer der Ausschlag abgelesen. Dann wird *d*—*f* in *f*—*h* und *e*—*g* auf *g*—*i* umgeschaltet und der Schieber des bekannten Widerstandes *Br* so eingestellt, daß das Galvanometer den gleichen Ausschlag zeigt. Im Augenblick des Umschaltens von *f*, *g* liest ein zweiter Beobachter die Gleichstromspannung an *E* und den Betriebsstrom an *I* ab. Der an *Br* eingestellte Widerstand wird dem Bogenwiderstande gleichgesetzt. Der Hauptunterschied gegen die Anordnung von Duddell besteht darin, daß bei uns der Betriebsgleichstrom nicht durch den Vergleichswiderstand *Br* fließt. Daß dies gestattet ist, wurde in der Arbeit 1 speziell gezeigt.

§ 3. Kontrollmessungen. Um die Anordnung zu prüfen, wurde der Bogen samt Sonde ersetzt durch bekannte selbstinduktionsfreie Widerstände, indem an die Enden zweier in die Bogenlampe eingesetzter Kohlen ein 0,1 mm dicker Nickeldraht befestigt werden konnte. Die Ableitung nach *b*, anstatt der Sonde, war ein 0,9 mm dicker am Nickeldrahte angelöteter Kupferdraht. An *f* und *g* konnte eine Präzisionswiderstandsbrücke der Seekabelwerke Köln-Nippes angeschlossen werden, womit einerseits der Gesamtwiderstand *a*, *c* (Kohlen + Draht), andererseits die Teilwiderstände *a*, *b* und *b*, *c* allein gemessen wurden. Aus der Differenz der Messung *a*, *c* minus die Summe der Teilmessungen, konnte der Widerstand der Sondenleitung berechnet werden. Trotzdem auf sorgfältige Drahtführung und Abschirmung geachtet wurde, konnte die Anordnung nicht vollständig fehlerfrei gemacht werden. Bei den Messungen Sonde —Kathode mußte für Widerstandswerte kleiner als 3,9 Ohm eine Korrektur im Sinne einer Widerstandsverkleinerung angebracht werden (bei 2,6 Ohm z. B. 9 Proz.). Alle übrigen Widerstände wiesen Abweichungen kleiner als 3 Proz. auf und wurden deshalb nicht korrigiert.

§ 4. Die gemeinsamen Bedingungen aller Messungen waren folgende: Anode oben, Bogenlänge 6 mm und Betriebsstromstärke 5 Amp. Der

hochfrequente Meßstrom hatte eine Frequenz von 190000 und eine Effektivstärke von etwa 0,05 Amp.

Die Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Einbrennen der Kohlen, etwa sechs Messungen am Gesamtbogen, Justieren der Sonde 1 mm vor einer Elektrode; Vorrücken der Sonde jeweils um 1 mm gegen die andere Elektrode, wobei stets nur gegen eine Seite gemessen wurde. Man erhielt so die Widerstände gegen Anode und Kathode in sechs Meßreihen, wobei abwechslungsweise bei zu- und abnehmendem Widerstande gemessen wurde. Jeder Meßreihe folgte eine Bestimmung des Gesamtbogenwiderstandes mit und ohne eingeführte Sonde. Dann wurden die Kohlen zur Berührung gebracht und ihr Widerstand ermittelt als Quotient der Gleichstrom-Spannung und -Stärke. Zum Vergleiche wurden schließlich noch alle Kohlen durchgemessen nach der Thermokreuzmethode gemäß Arbeit 1.

§ 5. Die Meßresultate für Couradty-Noriskohlen, homogen, vom Durchmesser 10 mm sind in Tabelle 1, für Siemens-Dochtkohlen vom Durchmesser 9 mm in Tabelle 2 und für Siemens-Effektkohlen, weißer Strich, vom Durchmesser 10 mm in Tabelle 3 zusammengestellt.

E_0 bedeutet dabei die Gleichstromspannung in Volt, I die Betriebsstromstärke des Bogens in Ampere, W_0 den gemessenen Hochfrequenzwiderstand in Ohm, e_0 die G. E. K. in Volt, e_a die G. E. K. gegen die Anode und e_k gegen die Kathode. Unter dem $+$- bzw. $-$-Zeichen stehen die Messungen gegen Anode bzw. Kathode. s bedeutet die aus den beiden Teilmessungen errechnete Summe. Die Angaben sind das Mittel aus mindestens zwei Meßreihen. Die Messungen der ersten zwei Zeilen wurden vor bzw. nach der Sondenmessung ausgeführt, wobei die Sonde jeweils isoliert in den Bogen eingebracht war. Die Zeile 3 enthält die Werte nach der Thermokreuzmethode (Th. M.), die ohne Sonde erhalten wurden. Bei den Dochtkohlen beträgt der Dochtdurchmesser 3 mm, bei den Effektkohlen 4 mm.

Die Resultate der Tabellen 1 bis 3 sind in der Fig. 2 aufgetragen, und zwar als Abszissen die Abstände der Sonde von der Kathode in Millimetern, als Ordinaten die Spannungen E_0 in Volt und die Wechselstromwiderstände W_0 in Ohm (Maßstab rechts), bzw. die Produkte $I W_0$ in Volt (Maßstab links). Die Kreise bedeuten die Messungen gegen die Kathode, welche den Tabellen entnommen sind. Die Kreuze wurden erhalten aus den Werten gegen die Anode, indem diese vom Mittel der Spannungs- bzw. Widerstandssummen s abgezogen wurden. Die verwendeten Mittelwerte von s_1 bzw. s_2 sind in der Fig. 2 angegeben.

Tabelle 1. Couradty-Homogenkohlen.

Meßart		Spannung E_0			Stromstärke I		Widerstand W_0			G. E. K. e_0		
Gesamtbogen	vorher	65,1			5,00		11,02			10,0		
	nachher	66,6			5,00		11,60			8,6		
	Th. M.	66,3			5,00		10,78			12,4		
		+	—	s_1	+	—	+	—	s_2	e_a	e_k	s_3
Abstand Sonde—Kathode in mm	1	56,4	11,0	67,4	4,97	5,00	7,93	3,54	11,5	17,0	— 6,7	10,3
	2	53,4	13,4	66,8	4,98	5,00	7,40	4,08	11,5	16,6	— 7,0	9,6
	3	50,6	18,1	68,7	5,00	5,00	6,59	5,02	11,6	17,7	— 7,0	10,7
	4	45,4	23,9	69,3	5,00	5,00	5,90	5,88	11,8	15,9	— 5,5	10,4
	5	42,4	28,3	70,7	5,00	5,00	5,20	6,48	11,7	16,4	— 4,1	12,3
Mittelwerte . . .		—	—	68,6	4,99	5,00	—	—	11,6	16,7	— 6,1	10,7

Tabelle 2. Siemens-Dochtkohlen.

Meßart		Spannung E_0			Stromstärke I		Widerstand W_0			G. E. K. e_0		
Gesamtbogen	vorher	48,7			5,00		7,26			12,4		
	nachher	49,1			5,00		7,29			12,6		
	Th. M.	47,0			5,00		6,77			13,2		
		+	—	s_1	+	—	+	—	s_2	e_a	e_k	s_3
Abstand Sonde—Kathode in mm	1	38,9	9,5	48,4	5,00	4,98	4,88	2,35	7,23	14,5	— 2,2	12,3
	2	38,2	11,2	49,4	4,99	5,00	4,65	2,68	7,33	15,0	— 2,2	12,8
	3	36,6	12,9	49,5	4,99	5,00	4,22	3,04	7,26	15,6	— 2,3	13,3
	4	34,0	14,6	48,6	4,99	4,99	3,73	3,41	7,14	15,4	— 2,4	13,0
	5	31,3	17,8	49,1	4,98	5,03	3,24	4,05	7,29	15,2	— 2,6	12,6
Mittelwerte . . .		—	—	49,0	4,99	5,00	—	—	7,25	15,1	— 2,3	12,8

Tabelle 3. Effektkohlen.

Meßart		Spannung E_0			Stromstärke I		Widerstand W_0			G. E. K. e_0		
Gesamtbogen	vorher	31,0			5,02		7,40			— 6,1		
	nachher	31,5			4,97		7,42			— 5,3		
	Th. M.	31,0			5,00		7,44			— 6,2		
		+	—	s_1	+	—	+	—	s_2	e_a	e_k	s_3
Abstand Sonde—Kathode in mm	1	18,8	11,5	30,3	5,01	5,01	—	3,05	—	—	— 3,8	—
	2	17,7	13,6	31,3	4,92	4,98	3,98	3,36	7,34	— 1,9	— 3,1	— 5,0
	3	15,8	14,3	30,1	4,97	5,00	3,49	3,58	7,07	— 1,5	— 3,6	— 5,1
	4	14,6	16,6	31,2	4,95	5,00	3,42	4,06	7,48	— 2,3	— 3,7	— 6,0
	5	12,8	19,1	31,9	4,98	4,99	3,13	4,34	7,47	— 2,8	— 2,5	— 5,3
Mittelwerte		—	—	30,9	4,96	5,00	—	—	7,27	— 2,1	— 3,3	— 5,3

Wie man aus der Figur erkennt, zeigen Spannung und Wechselstromwiderstand bei den Homogen- und Effektkohlen in der Gassäule den bekannten linearen Verlauf. Bei den Dochtkohlen hingegen beobachtet man vor der Anode einen größeren Gradienten des Widerstandes und der Spannung. Die E_0- und IW_0-Kurven laufen bei allen drei Bogen parallel, d. h. sie haben eine konstante Differenz, ein Resultat, welches bereits in der Arbeit 1 indirekt abgeleitet wurde. Es bedeutet, daß in der Gassäule der Wechselstromwiderstand W_1 gleich ist dem Gleichstromwerte E_1/I, oder daß die G. E. K. Null ist.

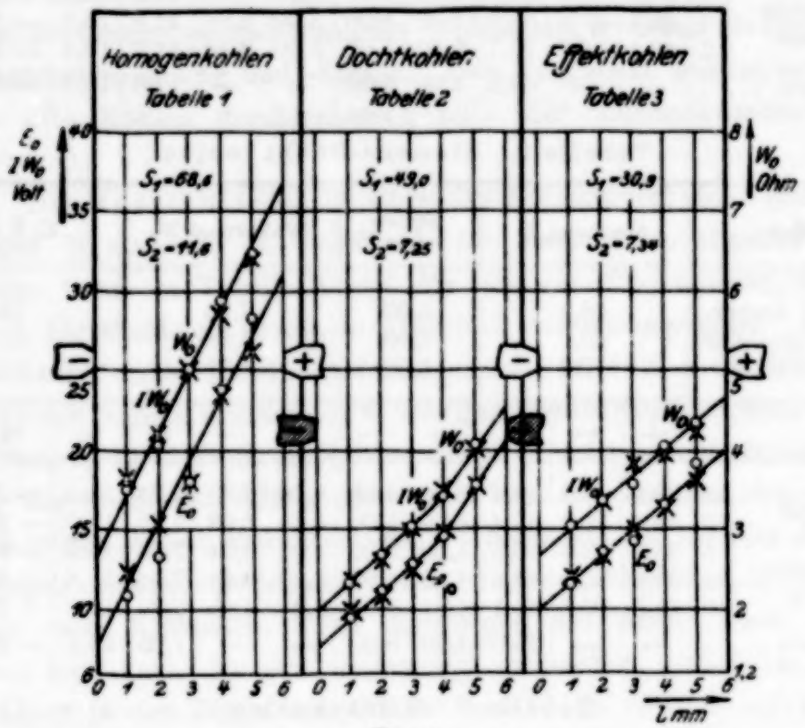


Fig. 2.

Es wurde den Kurven der Widerstandsabfall in der Gassäule entnommen, er beträgt pro Millimeter für die Homogenkohlen 0,76 Ohm, für die Dochtkohlen gegen die Kathode 0,33 Ohm und für die Effektkohlen 0,33 Ohm, d. h. die Gassäule der Homogenkohlen hat einen mehr als doppelt so großen Widerstand als die von Docht- und Effektkohlen bei derselben Stromstärke 5,00 Ampere.

Unter der Annahme, daß das Gebiet des Anoden- und Kathodenfalles klein sei gegen 1 mm, erhält man den Spannungsabfall sowie den Wechselstromwiderstand an den Elektroden aus den bis an die Elektroden verlängerten Kurven der Fig. 2. Die Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Kohlenart	An der Anode				An der Kathode			
	E_a	W_a	IW_a	$\bar{e}_a$	E_k	W_k	IW_k	$\bar{e}_k$
Homogenkohlen . .	37,5	4,25	21,2	16,7	7,9	2,64	13,2	— 6,1
Dochtkohlen . . .	28,4	2,70	13,5	15,1	7,7	1,99	10,0	— 2,3
Effektkohlen . . .	10,9	2,67	13,3	— 2,1	10,1	2,65	13,3	— 3,3

Beim Anodenfall E_a sieht man den bekannten großen Sprung von den Reinkohlen zu den Effektkohlen. Zugleich nimmt auch der Widerstand W_a ab von 4,25 bis 2,67 Ohm. Der Kathodenfall E_k ändert sich nicht wesentlich, ebensowenig der Widerstand W_k. Die G. E. K. $\bar{e}_a$ und $\bar{e}_k$ sind die Mittelwerte aus Tabelle 1 bis 3. Bei den Homogenkohlen wird das von Duddell gefundene Resultat bestätigt, d. h. die G. E. K. e_a an der Anode hat einen positiven Wert von 16,7 Volt, sie wirkt dem Strome entgegen, während an der Kathode eine G. E. K. e_k von — 6,1 Volt den Strom unterstützt.

Für Dochtkohlen wird eine ähnliche Verteilung gefunden: An der Anode 15,1, an der Kathode — 2,3 Volt.

Bei den Effektkohlen dagegen ist die G. E. K an der Anode auch negativ, und zwar — 2,1 Volt (d. h. sie scheint den Strom zu unterstützen), ebenso wie an der Kathode, wo e_k den Wert — 3,3 Volt hat.

Man sieht damit das in der Arbeit 1 gefundene Resultat bestätigt. Die negative G. E. K. der Effektkohlen rührt her von den abweichenden Zuständen an der Anode.

Pollock[1]) hat sich über die Vorgänge an der Anode gewisse Vorstellungen gemacht, die zu dem Ergebnis führen, daß der Spannungsabfall IW_a der G. E. K. e_a an der Anode gleich sein müsse. Es wurden deshalb in Tabelle 4 die IW_a eingetragen. Wie man erkennt, ist die von Pollock geforderte Gleichheit nirgends erfüllt. Ganz sicher nicht bei den Effektkohlen, wo die G. E. K. negativ wird.

§ 6. Die Bogen mit den zwei verschiedenen Elektroden. Siemens-Dochtkohle vom Durchmesser 9 mm und Effektkohle, weißer Strich vom Durchmesser 10 mm, wurden in gleicher Weise ausgemessen. Die Resultate mit der Dochtkohle als Anode sind in Tabelle 5, mit der Effektkohle als Anode in Tabelle 6 zusammengestellt.

---

[1]) J. A. Pollock, Phil. Mag. **17**, 361, 1909 oder Rad. IV, **2**, 115.

Tabelle 5. Anode: Dochtkohle (stabile Form). Kathode: Effektkohle.

Meßart		Spannung E_0			Stromstärke I		Widerstand W_0			G.E.K. e_0		
Gesamtbogen	vorher	47,7			5,02		7,35			10,8		
	nachher	50,5			5,06		7,37			13,1		
	Th. M.	46,2			5,00		6,80			12,3		
		+	−	s_1	+	−	+	−	s_2	e_a	e_K	s_3
Abstand Sonde—Kathode in mm	1	39,3	11,8	51,1	5,00	5,02	5,14	3,05	8,19	13,7	− 3,5	10,2
	2	37,6	12,3	49,9	4,97	5,20	4,75	3,14	7,89	14,0	− 4,0	10,0
	3	37,8	14,3	52,1	5,03	5,20	4,53	3,16	7,69	15,0	− 2,1	12,9
	4	32,2	15,6	47,8	5,04	5,00	3,56	3,56	7,12	14,3	− 2,2	12,1
	5	34,6	18,3	52,9	4,93	5,00	4,17	3,98	8,15	14,0	− 1,6	12,4
Mittelwerte . .		—	—	50,8	4,99	5,08	—	—	7,81	14,2	− 2,7	11,5

Tabelle 6. Anode: Effektkohle. Kathode: Dochtkohle.

Meßart		Spannung E_0			Stromstärke I		Widerstand W_0			G.E.K. e_0		
Gesamtbogen	vorher	30,1			5,00		7,06			− 5,2		
	nachher	30,3			5,00		7,04			− 4,9		
	Th. M.	30,3			5,00		6,95			− 4,5		
		+	−	s_1	+	−	+	−	s_2	e_a	e_K	s_3
Abstand Sonde—Kathode in mm	1	18,1	11,2	29,3	5,00	5,00	3,78	3,10	6,88	− 0,8	− 4,3	− 5,1
	2	16,4	11,8	28,2	5,00	5,00	3,42	3,20	6,62	− 0,7	− 4,2	− 4,9
	3	15,3	13,2	28,5	5,00	5,00	3,26	3,42	6,68	− 1,0	− 3,9	− 4,9
	4	13,1	16,0	29,1	5,00	5,00	2,98	3,94	6,92	− 1,8	− 3,7	− 5,5
	5	11,9	18,0	29,9	5,00	4,95	2,58	4,00	6,58	− 1,0	− 1,8	− 2,8
Mittelwerte .		—	—	29,0	5,00	4,99	—	—	6,74	− 1,1	− 3,6	− 4,6

Der Bogen mit der Dochtkohle als Anode hat zwei Formen, eine stabile mit den Werten der Tabelle 5 und eine labile. Letztere tritt unvermittelt auf, bleibt aber nie bestehen; sie äußert sich durch starkes Schwanken der Spannung zu niedrigeren Werten, z. B. wurde dabei abgelesen für E_0 41, 41, 35, 40, 36 Volt. Die stabile Form zeigt stets vor der Dochtkohle die violette Stickstoff- bzw. CO-Emission bis etwa 2 mm in den Bogen hinein, während bei der labilen Form das weiße Licht, herrührend vom Salze der Effektkohle, bis zur Dochtkohle reicht. Es scheint, daß diese labile Form sich dem Effektbogen nähert. Sie erreicht allerdings nie die niederen E_0-Werte der Tabelle 6. Sie entsteht leichter bei großen Stromstärken und kleinen Bogenlängen.

Der Bogen mit der Effektkohle als Anode zeigt nur das weiße Effektkohlenlicht.

Der Widerstandsabfall in der Gassäule beträgt pro Millimeter für den Bogen mit der Dochtkohle als Anode 0,32, mit der Effektkohle als Anode 0,31 Ohm. Diese Werte wurden erhalten aus den Widerstandswerten W_0.

Die Verhältnisse an den Elektroden zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

Anode	An der Anode			An der Kathode		
	E_a	W_a	$\overline{e_a}$	E_K	W_K	$\overline{e_k}$
Dochtkohle	31,8	3,65	14,2	9,5	2,55	— 2,7
Effektkohle	10,2	2,42	— 1,1	9,5	2,74	— 3,6

Ein Vergleich der Tabellen 2 bis 4 mit den Tabellen 5 bis 7 läßt folgendes erkennen: Wesentlich für die Art des Bogens sind die Vorgänge an der Anode und damit das Anodenmaterial.

§ 7. Die Fehler, die bei den Sondenmessungen vorkommen, sind zweierlei Art:

a) Einerseits wird der gesamte Bogen durch das Einführen der Sonde verändert; man erkennt das daran, daß die Messungen am Gesamtbogen verschieden ausfallen, ob die Sonde eingeführt ist oder nicht. Diese Abweichungen ergeben sich aus unseren Meßwerttabellen durch Vergleich der Zeilen 1, 2 und 3, welch letztere ohne Sonde erhalten wurde. Wie schon Duddell[1]) festgestellt hat, bewirkt das Einbringen der Sonde eine Erhöhung der Spannung E_0 und des Widerstandes W_0. Die Dochtkohlen (Tabellen 2 und 5) zeigen die Abweichung recht deutlich. Die Veränderungen der G. E. K. liegen innerhalb der Versuchsfehler; da diese durch Differenzbildung zustande kommt, dürfte ihre Genauigkeit etwa $\pm$ 3 Volt sein. Die Abweichungen der Summen s geben ein Maß der Störungen beim Verschieben der Sonde. Wie man sieht, sind diese nicht systematisch, d. h. unabhängig von der Stellung der Sonde.

b) Andererseits ist zu prüfen, ob die Messungen Sonde—Elektrode wirklich dem Zustande entsprechen, der am Orte der Sonde im Bogen besteht. Child[2]) hat nachgewiesen, daß durch das stets vorhandene Ausströmen von Ionen bzw. Elektronen aus der glühenden Sonde die Gleichstrom-

[1]) l. c., S. 329.

[2]) C. D. Child, Phys. Rev. **24**, 498, 1907.

spannungsmessungen systematisch verändert werden. Banderet[1]) hat diese Beobachtungen bestätigt. Bei den vorliegenden Messungen war die Sonde stets in die Mittelachse des Bogens gebracht, so daß sie weiß glühte und deshalb vorwiegend Elektronen emittierte. Die Spannungswerte E_0 gegen die Anode sind deshalb zu klein, diejenigen gegen die Kathode zu groß gemessen. Bei den Hochfrequenzmessungen spielt dieser Glüheinfluß keine Rolle. Ob die Summe der Teilwiderstände gleich ist dem Gesamtwiderstande, wurde speziell nachgeprüft und erfüllt gefunden für Noris-Homogenkohlen vom Durchmesser 14 mm bei einer Bogenlänge von 6 mm und einer Stromstärke von 7,5 Amp. Die Mittel der Teilwiderstände aus zehn Messungen waren gegen die Anode 3,90, gegen die Kathode 4,17 Ohm, die errechnete Summe somit 8,07 Ohm, während die Messung 8,1 Ohm ergab. Da Wechsel- und Gleichstrommessung in der Gassäule den gleichen Widerstandsabfall ergeben, kann der vom Glüheffekt vorhandene Fehler der Gleichstromspannungsmessung von der Stellung der Sonde nur unmerklich abhängen, d. h. er ist in der Gassäule konstant. Bei der Berechnung der G. E. K. gegen die Elektroden muß er jedoch berücksichtigt werden, und zwar ist das e_a zu vergrößern, dagegen das e_k zu verkleinern, d. h. die G. E. K. an der Kathode ist noch mehr negativ, an der Anode für Homogen- und Dochtkohlen noch mehr positiv zu nehmen. Bei den Effektkohlen könnte sie an der Anode statt negativ positiv werden. Die Korrektur konnte im Bogen selbst nicht bestimmt werden; nach Angaben von Child und einigen Beobachtungen, die wir am Wechselstrombogen gemacht haben, dürfte sie zwischen 1 und 4 Volt liegen. Auf jeden Fall ergibt sich, daß für die Untersuchung der Gassäule die übliche Sondenspannungsmessung richtige Werte liefert.

§ 8. Beim Vergleich des Homogenkohlenbogens mit dem Dochtkohlenbogen sieht man, daß sich diese beiden Bogen hauptsächlich durch den verschiedenen Widerstand der Gassäule (Fig. 2) unterscheiden. Vergleicht man die beiden Bogen im projizierten Bilde und im Spektroskop (die spektroskopischen Beobachtungen wurden mit einem kleinen, geradsichtigen Spektroskop von Schmidt und Haensch ausgeführt), so ergibt sich bekanntlich folgendes:

Der Homogenkohlenbogen ist ein einheitliches violettes Band mit schwacher gelblicher Aureole und zeigt überall die Stickstoffbanden (Cyanbanden), Gruppe II, Wellenlänge 4606,33 Å.-E., Gruppe III 4216,12 und

---

[1]) E. Banderet, Sondenmessungen im Metallichtbogen. Diss. Basel, 1912 oder Rad. IV, 2, 66.

Gruppe IV 3883,55 [die Wellenlängenangaben sind nach Kayser[1])], ferner das sogenannte Swansche Spektrum 4737,18, 5165,30, 5635,43, das dem Kohlenstoff oder dem Kohlenmonoxyd zugeschrieben wird. Beim Flackern erscheinen die Linien von Ba, z. B. 4554,04, 4934,10, 6693,86 und die Ca-Linie 4226,23, was auch im Bilde beim Aufleuchten der Aureole erkannt wird und stets die Spannung um 1 bis 4 Volt erniedrigt.

Der Dochtkohlenbogen zeigt eine deutliche Zweiteilung. Von der Kathode bis 2 mm vor die Anode ist er gelblich und sendet die Linien von Na, K und Ca aus. Besonders stark erschienen die K-Linien, z. B.:

4044,30	5323,55	5782,67	6911,2
—	5340,00	5802,01	6938,8
5099,64	5343,33	5812,54	—
5112,68	5359,88	5832,23	7699,3

von Ca 4226,91 sehr hell, 6102,99, 6122,46 und 6162,46 schwächer, von Na die beiden D-Linien. Vor der Anode dagegen hat auch der

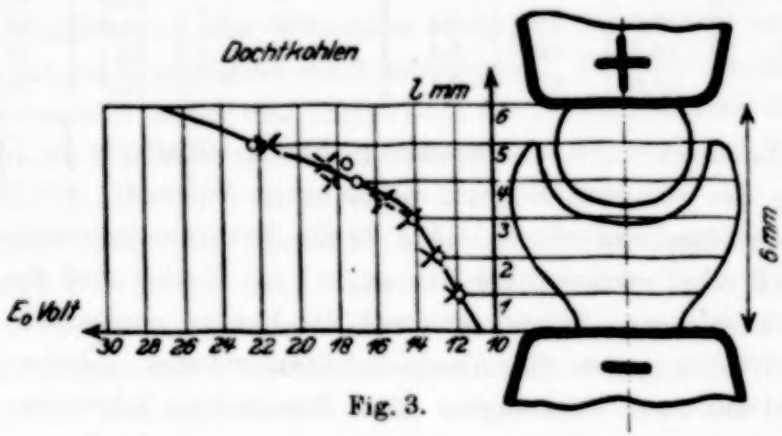


Fig. 3.

Dochtkohlenbogen die violette Farbe des Homogenkohlenbogens und sendet die oben angegebenen Banden aus. Bemerkenswert ist dabei, daß die K-Linien in diesem Teile nicht mehr beobachtet werden können, während die Na-Linien im ganzen Bogen sehr stark auftreten.

In Fig. 3 ist diese Zweiteilung schematisch angegeben. Zwischen den zwei Teilen ist eine farblose dunkle Zone. Nach Fig. 2 scheint auch der Widerstand des Bogens in den zwei Teilen verschiedene Werte anzunehmen, indem derselbe nämlich vor der Anode ansteigt, d. h. sich dem Werte des Homogenkohlenbogens nähert.

§ 9. Dieser Zusammenhang zwischen Bogenwiderstand und Spektrum wurde in weiteren Sondenmessungen sichergestellt, indem

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **5**, 226, 228. Leipzig, Verlag S. Hirzel, 1910.

mit 1 mm Kohlensonden der Spannungsabfall in acht Meßreihen aufgenommen wurde. Dabei geschah die Messung viermal gegen die Anode und viermal gegen die Kathode, wobei abwechslungsweise bei fallendem und steigendem Widerstande gemessen wurde. Alle acht Spannungskurven zeigen die Zweiteilung des Widerstandes. Als Beispiel möge in Tabelle 8 eine Meßreihe angegeben werden.

Tabelle 8. Messung gegen Kathode, mit wachsendem Widerstande.

Abstand Sonde—Kathode in mm	E_0	V	I	Abstand Sonde—Kathode in mm	E_0	V	I
1	12,1	52	5,0	4	17,0	50	5,0
	12,1	52	5,0		21,0	54	4,9
2	13,8	52	5,0	$4^1/_2$	19,0	51	5,1
	14,0	52	4,9		20,7	52	5,1
3	14,2	51	5,0		22,9	53	5,0
	14,6	54	5,0		22,2	51	5,0
$3^1/_2$	15,0	46	5,1	5	22,3	51	5,1
	15,2	49	5,1		22,1	51	5,1
4	16,0	47	5,1		22,3	54	4,9

E_0 bedeutet dabei die Spannung Sonde—Kathode in Volt, V die Spannung des gesamten Bogens, die an einem Voltmeter von Hartmann und Braun abgelesen wurde und I ist die Betriebsstromstärke.

Fig. 3 zeigt zwei weitere Messungen; die Kreise sind die gegen die Kathode abgelesenen Werte, während die Kreuze analog wie bei Fig. 2 aus den Werten gegen die Anode erhalten wurden. Jeder Punkt ist das Mittel aus zwei Ablesungen. Das Resultat ist folgendes:

Der Bogen zerfällt entprechend seinem verschiedenen spektralen Verhalten in zwei Teile mit verschiedenem Widerstandsabfall. Als Mittelwerte für die beiden Widerstandsabfälle pro Millimeter ergaben sich aus den vorgenannten acht Meßreihen die Werte $0{,}29 \pm 0{,}05$ und $0{,}84 \pm 0{,}1$ Ohm, wobei der größere vor der Anode nahe an den im Homogenbogen erhaltenen (0,76) herankommt, was auch mit dem spektralen Befunde im Einklang steht. Mathiesen[1]) hat mit verschiedenen Kohlensorten und in verschiedenen Gasen die Spannung des Bogens als Funktion der Bogenlänge untersucht bei konstantem Betriebsstrom. Er schließt aus einem Knie, das seine Kurven bei 2 mm Bogenlänge zeigt, auf eine heißere Gasschicht vor der Anode mit größerem Spannungsabfall; er findet allerdings eine solche Schicht nicht nur beim

[1]) W. Mathiesen, Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen, S. 127. Leipzig, Verlag E. Haberland, 1921.

Dochtkohlenbogen, sondern auch beim Homogen- und Effektkohlenbogen, wo wir eine Widerstandszunahme nicht bemerken konnten. Auch die spektralen Zustände scheinen dort keine wesentlich anderen zu sein.

§ 10. Schlußfolgerungen. Woher kommt dieses verschiedene Verhalten von der Anode? Man kann obige Resultate verstehen unter der Annahme der Temperaturanregung bzw. -ionisation. Grotrian[1]) hat gezeigt, daß bei der im Bogen herrschenden Temperatur (4000° C) und unter Voraussetzung Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung stets eine sehr große Anzahl Elektronen vorhanden sind, deren kinetische Energie genügt, um die Gas- bzw. Dampfmoleküle zur Strahlung anzuregen bzw. zu ionisieren. Er glaubt sogar, daß die in der Gassäule durch Temperaturionisation erhaltenen Ionen und Elektronen den ganzen Strom übertragen.

Die Verhältnisse im Dochtkohlenbogen sind damit folgende: Vor der Kathode reicht die Temperatur und damit die Elektronenenergie nur aus, die Alkalien mit den bekannten niedrigen Anregungs- und Ionisierungsspannungen[2]) genügend stark anzuregen. Vor der Anode dagegen ist die Temperatur höher und damit auch die mittlere kinetische Energie der Elektronen; es wird auch der Stickstoff mit $V_A = 7$ bis 8 Volt und das CO mit $V_A = 6{,}4$ Volt angeregt bzw. ionisiert.

Rechnet man beim Stickstoff mit einer Ionisierungsspannung von 17 Volt und bei CO von 10,1 Volt, so erhält man nach der Theorie von Grotrian bedeutend höhere Widerstandswerte, als wie sie das Experiment im Homogen- und Dochtkohlenbogen ergibt, oder man ist gezwungen, mit Grotrian und anderen die etwas bedenkliche Hypothese der stufenweisen Ionisation einzuführen.

Man wird deshalb die Ansicht, welche von einer ganzen Reihe von Forschern, z. B. von J. J. Thomson[3]), Stark[4]), Child[5]) und Mit-

[1]) W. Grotrian, Ann. d. Phys. **47**, 180, 1915.

[2]) W. Roth und K. Scheel, Konstanten der Atomphysik. Berlin, Springer, 1923. S. 67, Anregungsspannung V_A, Ionisierungsspannung V_J in Volt.

	Na	K	Ca
V_A	2,12	1,55	1,90
V_J	5,13	4,13	6,01

[3]) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, S. 436. Übersetzt von E. Marx. Leipzig, Teubner, 1906.

[4]) J. Stark, T. Retschinsky u. A. Schaposchnikoff, Ann. d. Phys. **18**, 213, 1905.

[5]) C. D. Child, Jahrb. d. Radioakt. **3**, 189, 1906.

kiewicz[1]), vertreten wird, vorziehen, nämlich die, daß in unserem Falle der größte Teil der den Strom übertragenden Elektronen bzw. Ionen nahe an der Kathode bzw. Anode entsteht, und damit der von Grotrian errechnete Strom nur einen geringen Bruchteil zum Bogenstrom beiträgt. Für diese Vorstellung sprechen die Vorgänge an den Elektroden (s. § 11 und bei Child, l. c.), z. B. die Tatsache, daß die Kathode auf jeden Fall sehr heiß (glühend) sein muß, was dagegen für die Anode nicht nötig ist.

Die Widerstandsverteilung, d. h. der steilere Gradient vor der Anode und der weniger steile im übrigen Teile der Gassäule läßt sich folgendermaßen erklären: Im Raume des Bogens befindet sich ein Gemisch von viel N_2 und CO (eventuell CN) mit hoher und wenig Alkalien mit niedriger Anregungs- und Ionisierungsspannung. Die Elektronen werden deshalb häufig mit N_2 und CO (eventuell CN) zusammenstoßen, dagegen selten mit den Alkalien. Vor der Kathode können sie aber ihre Energie in wesentlichen Beträgen nur an die Alkalien abgeben, vor der Anode dagegen, wo sie infolge der hohen Temperatur auch das N_2 und CO ionisieren bzw. anregen, werden bei viel mehr Stößen Energiequanten abgegeben; zudem gibt das einzelne Elektron auch ein größeres Quantum an das N_2 und CO ab. Es wird also in diesem Gebiete ein größerer Betrag der Elektronenenergie verbraucht, was, um denselben Strom zu erhalten, einen größeren Spannungsabfall, d. h. einen größeren Widerstand bedingt.

Daß die K-Linien in diesem Raume verschwinden, versteht man folgendermaßen: Die Elektronen geben viel Energie bei den häufigen Zusammenstößen mit N_2 und CO ab, werden also im Mittel weniger Energie haben für die seltenen Zusammenstöße mit K, so daß die Anregung von K weniger wahrscheinlich wird.

Der Homogenkohlenbogen zeigt in der ganzen Gassäule dieselben spektralen Verhältnisse und auch einen steilen Widerstandsabfall wie der Dochtkohlenbogen vor der Anode. Er muß also eine höhere Temperatur aufweisen als der Dochtkohlenbogen. Außerdem ist hier die Zahl der Na- und K-Moleküle viel kleiner.

Beim Effektkohlenbogen, der einen kleinen Widerstandsabfall zeigt, wird wegen der niedrigen Anregungs- und Ionisierungsspannung des Ca ($V_a = 1{,}90$ Volt) einerseits der nach Grotrian berechnete Strom

---

[1]) W. Mitkiewicz, Journ. Russ. Phys.-chem. **35**, 506, 1903; vgl. Rad. **4**. 2, 5, 84 ff., 1924.

größere Werte annehmen und andererseits der Energieverlust des einzelnen Elektrons kleiner sein als im Homogenkohlenbogen. Auch wird das N_2 und CO, welches nicht wesentlich angeregt wird, noch einen großen Teil des Bogengases ausmachen. Auch die Temperatur in diesem Bogen wird kleiner sein als diejenige des Homogenkohlenbogens.

§ 11. An den Elektroden besteht die Ungleichung (1). Da bei den Effektkohlen auch an der Anode das $\frac{E_1}{I} < W_1$ gefunden wird, erhält die Ungleichung die Form:

$$\frac{E_1}{I} \gtrless W_1 \begin{cases} \text{Anode} \\ \text{Kathode (auch Anode, wenn Effektkohle).} \end{cases}$$

Duddell[1]) sieht die Ursache dieser Ungleichung in der sogenannten gegenelektromotorischen Kraft (G. E. K.), die den Gleichstrom an der Kathode beschleunigt, an der Anode verzögert. Für diese Auslegung spricht der Umstand, daß der Leistungsfaktor des Gesamtbogens, wobei die Widerstandsteile an den Elektroden inbegriffen sind, gleich Eins gefunden wird, d. h. auch durch die Vorgänge an den Elektroden der Hochfrequenzstrom weder kapazitiv noch induktiv merklich beeinflußt wird. Mit der Vorstellung Duddells lassen sich auch unsere Resultate befriedigend erklären:

Die G. E. K. sind glühelektrischer Natur [s. auch Stark][2]); an den heißen Ansatzstellen des Bogens werden Elektronen emittiert, die an der Kathode den Strom unterstützen, an der Anode verzögern.

Je höher die Temperatur der Elektroden, um so stärker müßte diese Emission, und um so größer müßte die G. E. K sein.

§ 12. Der Vergleich Temperatur–G. E. K. wurde an der Kathode nach dem Schema der Fig. 4 durchgeführt.

Das Bild der horizontal stehenden Kathode, es wurde dabei eine 45° Bogenlampe verwendet, wird mit der Linse L auf einer Mattscheibe scharf eingestellt. Zur Temperaturmessung gelangt ein Wannerpyrometer zur Verwendung, wobei der abgebildete 5 mm breite Kathodenfleck das Gesichtsfeld vollständig ausfüllt. Die Stromstärke und Spannung des Bogens wurde gemäß den Tabellen 1 und 2 einreguliert.

Die Resultate, die sich auf mindestens zehn am Pyrometer abgelesene Werte beziehen, waren für Dochtkohlen 1290 ± 10^0 C, für Homogenkohlen 1350 ± 10^0. Zur Kontrolle wurden nochmals die Dochtkohlen

[1]) l. c., S. 332.
[2]) l. c., S. 219.

eingesetzt, die den Wert 1280 ± 10^0 ergaben. Diese Temperaturangaben haben wegen der Projektion nur relative Bedeutung. Wie man aus dem Vergleich mit Tabelle 4 erkennt, entspricht der höheren Temperatur der Homogenkohle auch die größere G. E. K. e_k an der Kathode, wie das erwartet wird. Die Temperaturmessungen an der Effektkohle mit dem Pyrometer sind, wie Mathiesen [1]) gezeigt hat, mit systematischen Fehlern behaftet.

An der Anode hat Mathiesen [2]) die Verhältnisse näher studiert; er findet die Kratertemperatur an der Dochtkohle bedeutend höher als an der Effektkohle; für Docht- und Homogenkohlen liegen die Temperaturen nicht weit auseinander. Nach der Messung seiner Anodenfälle scheint die Temperatur an der Homogenkohle die höhere zu sein. Vergleicht man damit die G. E. K. an der Anode, so nehmen auch hier die G. E. K. mit fallender Temperatur ab (s. Tabelle 4). Der Vorgang soll

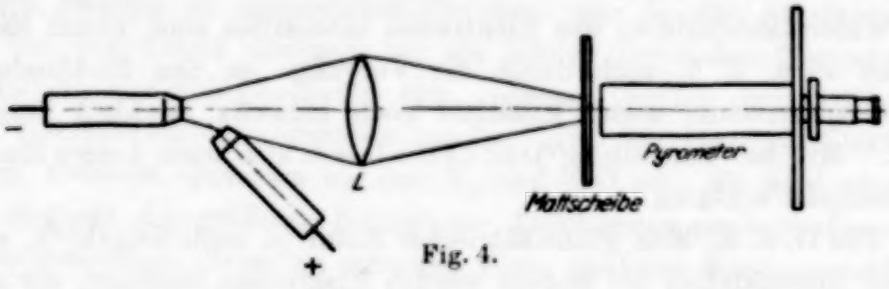


Fig. 4.

an dem besonders deutlichen Unterschiede Dochtkohle–Effektkohle näher ausgeführt werden. Bei der Dochtkohle sendet die Anode im wesentlichen Elektronen aus, die dem Strome entgegenwirken; dadurch wird die negative Raumladung vor der Anode verstärkt; der Anodenfall ist hoch. Die Effektkohle dagegen sendet wegen ihrer tieferen Temperatur und besonders wegen der Dochtmasse (CaF_2) bedeutend mehr positive Ionen aus. Wenn die G. E. K. negativ ist (s. Tabelle 4 und § 7), würden sogar mehr positive als negative Ionen bzw. Elektronen emittiert werden. Diese positiven Ionen neutralisieren einen Teil der negativen Raumladung vor der Anode, weshalb der Anodenfall beträchtlich abnimmt. Die Homogenkohlen zeigen die größte G. E. K. und den größten Anodenfall, haben also eine noch stärkere Elektronenemission. Die Resultate der gemischten Bogen (§ 6) ergeben das gleiche. Daß dort die Dochtkohle eine höhere Temperatur hat als die Effektkohle, geht auch daraus hervor,

[1]) l. c., S. 72, 85, 89.
[2]) l. c., Zahlentafel, S. 104.

daß vor der Dochtkohle als Anode das violette N_2- bzw. CO-Licht erscheint, das erst bei höherer Temperatur angeregt wird (s. § 10).

§ 13. Nach obiger Auffassung besteht also der Kathodenfall E_k bzw. Anodenfall E_a aus zwei Teilen, einerseits aus der glühelektrischen G. E. K. und dem wahrscheinlich sehr komplexen Übergangswiderstande multipliziert mit der Betriebsstromstärke; der Widerstand wird teilweise innerhalb, teilweise außerhalb der Elektroden liegen. Der Spannungsabfall des Gesamtbogens E_0 setzt sich deshalb aus fünf Gliedern zusammen, welche in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

Tabelle 9.

Bogenart	$\overbrace{e_a + IW_a}^{E_a} + \overbrace{e_k + IW_k}^{E_k} + IW \cdot l = E_0$	E_0 beob.
1. Homogenkohlen	$16{,}7 + 21{,}2 - 6{,}1 + 13{,}2 + 5.6.0{,}76 = 67{,}8$	68,6
2. Dochtkohlen .	$15{,}1 + 13{,}5 - 2{,}3 + 10{,}0 + 5(4.0{,}29 + 2.0{,}84) = 50{,}5$	49,0
3. Effektkohlen .	$-2{,}1 + 13{,}3 - 3{,}3 + 13{,}3 + 5.6.0{,}33 = 31{,}1$	30,9

W bedeutet dabei den Widerstandsabfall pro Millimeter in der Gassäule. Beim Dochtkohlenbogen ist die Zweiteilung berücksichtigt, wobei der steile Abfall vor der Anode auf 2 mm, der übrige auf 4 mm angenommen wurde.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Tartakowsky „Zur Theorie der Bandenspektra“ [1].

Von **A. Kratzer** in Münster i. W.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Juni 1924.)

Aus den Quantenbedingungen für den anharmonischen Oszillator wird geschlossen, daß die Schwingungsenergie die Dissoziationsarbeit der Molekel als obere Grenze hat; diese bedingt aber im Gegensatz zu den Feststellungen von Tartakowski im allgemeinen keine Grenze für die Quantenzahl. Keinesfalls ist eine solche Maximalquantenzahl mittels der von Tartakowsky angegebenen Formeln berechenbar.

In der im Titel genannten Arbeit stellt Tartakowsky Überlegungen an, die zum Ziele haben, aus den Quantelungsbedingungen für den anharmonischen Oszillator eine natürliche obere Grenze für die Schwingungsquantenzahl von Molekülen festzulegen. Da ich diesen Gedankengängen nicht zustimmen kann, sei mir gestattet, das Problem nochmals kurz zu erörtern.

Mit Tartakowsky sehen wir von dem Einfluß der Rotation ab; die in Frage kommende Quantenbedingung lautet dann:

$$n h = \oint p_\varrho \, d\varrho = \oint \sqrt{2 J W - 2 J \Phi} \, d\varrho, \tag{1}$$

dabei ist J das Trägheitsmoment, $\varrho = r/r_0$ das Verhältnis des variablen Atomabstandes r zum Abstand r_0 in der Gleichgewichtslage, W die Energiekonstante und Φ die potentielle Energie als Funktion von ϱ. Das Integral ist um einen reellen Verzweigungsschnitt des Integranden in der ϱ-Ebene zu führen. Seiner Bedeutung nach muß der Impuls p_ϱ einerseits reell sein, anderseits muß für zwei reelle positive Werte von ϱ der Impuls p_ϱ verschwinden, da es im Begriff der Oszillation liegt, daß die Bewegung zwei Umkehrpunkte hat. Für die Integration ergibt sich daraus die genauere Festlegung, daß sie zwischen zwei konsekutiven (einfachen) Nullstellen auszuführen ist, zwischen denen der Radikand positiv ist. Es folgt daraus die Bedingung für W:

$$W - \Phi(\varrho) > 0 \quad 0 < \varrho_1 < \varrho < \varrho_2 < \infty$$

$$W - \Phi(\varrho) = 0 \begin{cases} \varrho = \varrho_1 \\ \varrho = \varrho_2 \end{cases} \tag{2}$$

[1] ZS. f. Phys. **24**, 98, 1924.

Da die potentielle Energie noch eine willkürliche additive Konstante enthält, können wir immer festsetzen, daß sie für $\varrho = \infty$ verschwinden soll.

$$\Phi(\infty) = 0.$$

In der Gleichgewichtslage ($\varrho = 1$) nimmt Φ einen bestimmten Wert an, den wir mit Φ_0 bezeichnen. Aus seiner Bedeutung folgt, daß er ein Minimalwert von Φ, also negativ ist und ersichtlich die Arbeit darstellt, die zur Trennung der Atome aufgewendet werden muß. Φ_0 ist also die Dissoziationsarbeit[1]). Es ist üblich, bei der Schwingungsenergie die Konstante so festzulegen, daß der Gleichgewichtslage die Energie Null zukommt. Wir schreiben deshalb:

$$W = \Phi_0 + W'.$$

Der Ausdruck $W - \Phi \geqq 0$ geht dann über in

$$W' + \Phi_0 - \Phi = W' - (\Phi - \Phi_0) = W' - \Phi' \geqq 0. \qquad (2\,a)$$

Hier ist $\Phi' = \Phi - \Phi_0$ gesetzt und, da Φ_0 der Minimalwert von Φ ist, positiv. Aus (2 a) kommt dann zunächst, daß

$$W' \geqq 0$$

sein muß. Die folgenden Überlegungen lassen sich am einfachsten an die Fig. 1 anknüpfen. Hier ist Φ als Funktion von ϱ aufgetragen. Für $\varrho = \infty$ nähert es sich asymptotisch der Null, für $\varrho = 1$ hat es ein Minimum. Verschiebt man die Abszissenachse um Φ_0 nach unten ($\Phi' = \Phi - \Phi_0$), so berührt Φ' bei $\varrho = 1$ die Achse und nähert sich mit wachsendem ϱ dem Wert $\Phi' = -\Phi_0$. Die Umkehrpunkte der Schwingung sind dadurch gegeben, daß

$$W' - \Phi'(\varrho) = 0.$$

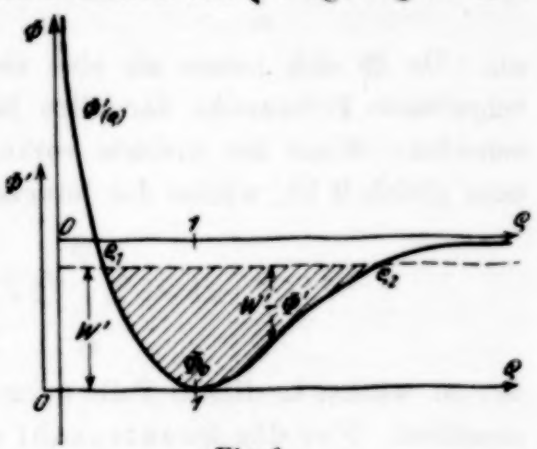


Fig. 1.

Die Figur zeigt, daß (von besonderen Fällen abgesehen) diese Gleichung immer für zwei reelle Werte von ϱ erfüllbar ist, solange

$$W' \leqq -\Phi_0,$$

[1]) Da bei dieser Art der Trennung der Atome die Elektronen nicht notwendig in ihre Normalbahnen gelangen, fällt die so definierte Trennungsarbeit nicht immer mit der chemischen Dissoziationsarbeit zusammen. Bei Dipolmolekülen ergibt sich die Aufspaltung in die Ionen.

d.h.: Für die Schwingungsenergie existiert eine obere Grenze; diese fällt selbstverständlich mit der Trennungsarbeit der schwingenden Massen, bei Dipolmolekülen also mit der Dissoziationsarbeit in die Ionen zusammen.

Eine weitere Frage ist, ob durch die Grenze von W' auch eine Begrenzung der Quantenzahlen n gegeben ist. Dies ist der Fall, wenn das Integral

$$\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{W' - \Phi'}\, d\varrho, \quad \text{wo } W' \leqq -\Phi_0$$

eine obere Grenze hat. Dieses Integral wird durch eine Fläche dargestellt, die aus der in der Figur schraffierten Fläche $\left(\int_{\varrho_1}^{\varrho_2}(W' - \Phi')d\varrho\right)$ durch Änderung der Ordinatenwerte hervorgeht. Für $W' < -\Phi_0$ ist diese Fläche sicher endlich; wenn aber W' sich seinem Grenzwert nähert, rückt die obere Grenze ins Unendliche und es kommt nun auf das Integral

$$\int_{\varrho_1}^{\infty} \sqrt{-\Phi_0 - \Phi'}\, d\varrho = \int_{\varrho_1}^{\infty} \sqrt{-\Phi}\, d\varrho$$

an. Da Φ sich immer als eine nach negativen Potenzen von ϱ fortschreitende Potenzreihe darstellen läßt, ist unsere Frage einfach zu entscheiden: Wenn der kleinste vorkommende Exponent von $1/\varrho$ kleiner oder gleich 2 ist, wächst das Integral ins Unendliche. Da aber nach (1)

$$nh = 2\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{2J}\, \sqrt{W' - \Phi'}\, d\varrho$$

ist, so wächst in diesem Falle n ins Unendliche, wenn W' gegen $-\Phi_0$ anwächst. Für die Quantenzahl n besteht keine Beschränkung, das Spektrum (W') hat eine Grenze (die aber praktisch im Spektrum kaum beobachtbar sein wird). Unsere Voraussetzung ist sicher erfüllt bei Dipolmolekülen, wo für die potentielle Energie der Ansatz gilt:

$$\Phi = -\frac{e^2}{r_0}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{\beta}{2\,\varrho^2} + \frac{\gamma}{3\,\varrho^3} + \cdots\right).$$

Bei homöopolarer Bindung ist die Frage wohl ohne Kenntnis der Mitwirkung der Elektronen an der Bindung nicht sicher zu entscheiden.

Es bleibt nun noch zu erörtern, wie Tartakowsky zu der Berechnung einer Grenze für die Quantenzahl gelangen konnte. Es liegt dies offenbar daran, daß er Formeln, die nur in der Nähe der Gleichgewichtslage gelten, auf unendlich große Kernabstände anwendet. Die von ihm berechneten Grenzwerte von n zeigen daher lediglich, daß die Formeln, aus denen sie gefunden wurden, für diese Werte nicht mehr als ausreichende Annäherung angesehen werden dürfen [1]).

Münster i. W., 1. Juni 1924.

---

[1]) Wegen der ungenügenden Konvergenz der Entwicklungen bei Benutzung des üblichen Potentialansatzes für anharmonische Schwingungen (vgl. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **15**, 153, 1923) hat der Verf. seinerzeit [ebenda **3**, 295, 1920, Gleichung (5) und (6)] den zunächst unbequemeren Ausdruck gewählt. Doch kann auch dieser nicht für beliebige Amplituden gelten.

Ein Weg zur experimentellen Nachprüfung der Theorie von Bohr, Kramers und Slater.

Von **W. Bothe** und **H. Geiger** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. Juni 1924.)

Nach den bisherigen Vorstellungen über den Vorgang der Streuung (Compton, Debye) ließe sich eine Versuchsanordnung denken, durch welche das gleichzeitige Auftreten je eines gestreuten Strahlungsquants und des zugehörigen Rückstoßelektrons nachgewiesen werden könnte. Es bedeute $h\nu$ das primäre, $h\nu'$ das gestreute Strahlungsquant und e das Rückstoßelektron. Bringt man in den Weg von $h\nu'$ und e je eine quantitativ arbeitende Zählvorrichtung, so müssen beide stets gleichzeitig ansprechen. Nach den neuesten Anschauungen von Bohr, Kramers und Slater[1]) könnte ein solcher zeitlicher Zusammenhang nicht bestehen.

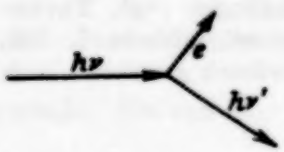


Fig. 1.

Ein derartiger Versuch erscheint uns durchaus durchführbar, z. B. mit Hilfe zweier Spitzenzähler, von welchen der eine auf die Rückstoßelektronen, der andere auf die Streustrahlung anspricht. Zwar wird der Energieumsatz im zweiten Zähler gering sein, da dieser nur die Photoelektronen anzeigt, die unter dem Einfluß der Strahlung in das Innere des Zählers emittiert werden. Aus diesen und aus anderen Gründen ist daher in keinem Falle eine lückenlose Folge von Koinzidenzen zu erwarten. Dies ist jedoch belanglos, wenn es nur gelingt, zu entscheiden, ob überhaupt eine statistische Abhängigkeit zwischen den beiden Zählreihen besteht oder nicht. Für die Schärfe dieses Nachweises ist entscheidend das Verhältnis des mittleren zeitlichen Abstandes der Ausschläge zu dem kritischen Zeitintervall, innerhalb dessen zwei aufeinanderfolgende Ausschläge nicht mehr unterscheidbar sind. Dieses Verhältnis läßt sich durch passende Versuchsanordnung (photographische Registrierung beider Zählreihen auf demselben Streifen) leicht genügend groß machen. Ergibt sich mit Sicherheit eine Abhängigkeit zwischen den beiden Zählreihen, so dürfte sich eine statistische Auffassung des Energie- und Impulssatzes kaum aufrecht erhalten lassen.

Versuche in dieser Richtung sind in Angriff genommen.

---

[1]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.

Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens.

II. Bestrahlung von farblosem und blauem Steinsalz.

Von **P. Ludewig** und **F. Reuther** in Freiberg i. Sa.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Spaltstücke von farblosem, hellblauem und dunkelblauem Steinsalz wurden durch Strahlung eines 40 mg Ra-Präparats verfärbt, die Verfärbung mittels des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens quantitativ verfolgt. Ein hinsichtlich der Schnelligkeit der Verfärbung abweichendes Verhalten zeigten farblose Spaltstücke aus der unmittelbaren Nachbarschaft blauen Steinsalzes.

In einer ersten Mitteilung[1]) über die Verfärbung von Kristallen durch Radiumstrahlen hatten wir uns das Ziel gesetzt, quantitative Beziehungen über die Schnelligkeit und Stärke der Verfärbung festzustellen. Wir hatten dazu eine Dosierungsmethode verwendet, bei der es möglich war, mehrere Steinsalzspaltstücke genau mit den gleichen Strahlendosen zu versehen, und hatten die Verfärbung mit dem Ostwaldschen Farbmeßverfahren verfolgt. Inzwischen hat Herr Przibram[2]) eine Zusammenstellung der im Wiener Institut für Radiumforschung ausgeführten Versuche über Farbänderungen gegeben und unsere Versuche dabei einer Kritik unterzogen. Die drei letzten Arbeiten dieser Zusammenstellung, die die quantitativen Messungen enthalten, sind Berichte über Experimentaluntersuchungen, die zeitlich mit unseren quantitativen Versuchen parallel gelaufen sind. M. Bělař[3]) weist in dem hauptsächlich in Frage kommenden, der Wiener Akademie vorgelegten Bericht über spektrophotometrische Untersuchungen der Verfärbungserscheinungen durch Becquerelstrahlen eingangs darauf hin, daß bisher die Verfärbungserscheinungen noch nicht quantitativ verfolgt seien. Der gleiche Gesichtspunkt hatte uns zu unseren Versuchen Anlaß gegeben, die im Laufe des Jahres 1921 begonnen worden sind. Die Veröffentlichung der Wiener Versuche ist etwas früher erfolgt als unsere. Die Wiener Messungen, die mit dem Spektrophotometer ausgeführt worden sind, und

---

[1]) P. Ludewig und F. Reuther, ZS. f. Phys. **18**, 183, 1923.
[2]) K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923.
[3]) M. Bělař, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. 1923, Nr. 154.

unsere Messungen mit Hilfe der Ostwaldschen Farbmeßapparatur ergänzen sich daher gegenseitig. Inwiefern bei dieser Sachlage ein Grund für den in dem ersten Absatz der Zusammenstellung des Herrn Przibram enthaltenen Angriff vorliegt, ist uns unerfindlich.

Im folgenden berichten wir über die Fortsetzung unserer Versuche.

1. Verfärbung von farblosem Steinsalz. Die in unserer ersten Veröffentlichung in Tabelle 5 genannten Steinsalzspaltstücke *A* und *C* wurden in der früher beschriebenen Bestrahlungsapparatur der ungefilterten Strahlung des gleichen Ra-Präparats wie früher weiter ausgesetzt, und es wurde ihre Farbänderung mit Hilfe der Ostwaldschen Farbmeßapparate bis zu insgesamt 137 Tagen verfolgt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 6. Wie man sieht, hat der Vorgang der Verfärbung bei beiden aus verschiedenen Fundorten stammenden Steinsalzstücken auch nach dieser langen Bestrahlungsdauer noch nicht zu einem Sattwert geführt; es zeigt sich immer noch eine, wenn auch geringe Zunahme des Farbgehaltes. Auch der Schwarzgehalt hat in dieser Zeit noch zugenommen. In der Kurve der Fig. 12 geben wir den gesamten Verlauf der Abnahme des Weißgehaltes für das Spaltstück *A*. Bemerkenswert ist, wie gut die Punkte in eine glatte Kurve hineinfallen. Ein Vergleich dieser Kurven mit den Kurven der Fig. 3 (S. 202) des Herrn Przibram zeigt, wie überlegen unsere Dosierungs- und Meßmethode gegenüber der von M. Bělař[1]) verwendeten in bezug auf die Genauigkeit ist.

Tabelle 6. (Fortsetzung der Tabelle 5 in ZS. f. Phys. **18**, 194, 1923.)

	A			*C*		
	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt
Nach 88 Tagen	24,7	36,3	39,0	27,2	37,3	35,5
„ 137 „	20,7	37,2	42,1	25,8	35,5	38,7

Farbton: durchgängig 7.

[1]) Herr Przibram schreibt in seiner Zusammenstellung: „Wie die Herren Ludewig und Reuther zu der Meinung kommen, Fräulein Bělař habe auf die Dosierung keinen Wert gelegt, ist uns unerfindlich.“ Demgegenüber stellen wir fest, daß eine genaue Beschreibung der von Herrn Przibram und seinen Mitarbeiterinnen benutzten Bestrahlungsapparatur in den Originalarbeiten nicht enthalten ist, und daß Herr Przibram in seiner Zusammenstellung vermeidet, überhaupt auf diesen für quantitative Messungen sehr wichtigen Punkt einzugehen. In der Publikation von K. Przibram und M. Bělař vom 5. Juli 1923 (Nr. 157 der Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung) heißt es auf S. 262: „Zur Verfärbung durch Becquerelstrahlen diente ein Präparat von 612 mg Ra-Element

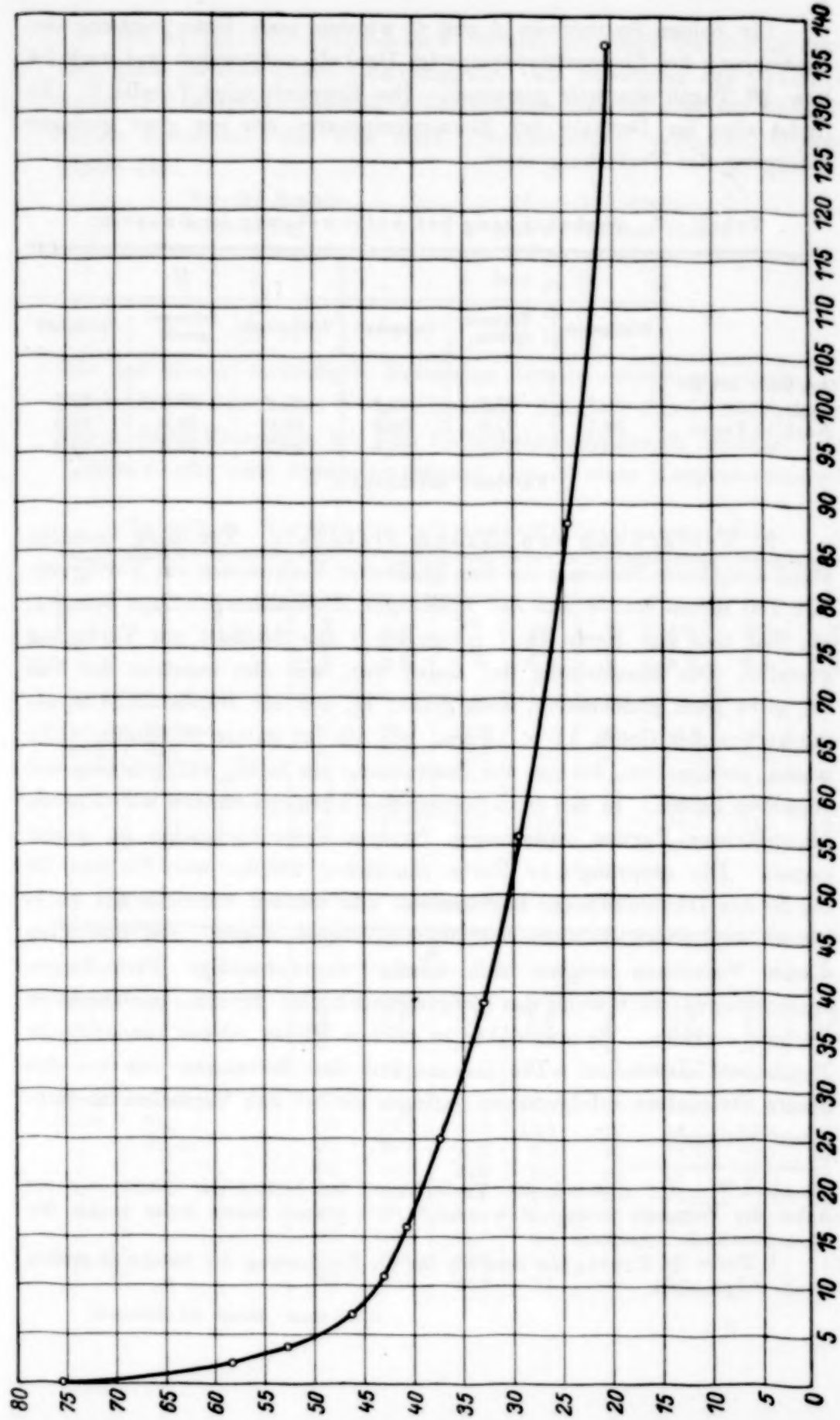


Fig. 12. Abnahme des Weißgehaltes bei einem normalen farblosen Steinsalzspaltstück.
Abszisse: Zeit in Tagen. Ordinate: Weißgehalt in Prozenten.

Die beiden Spaltstücke *A* und *C* wurden nach Unterbrechung der Bestrahlung bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt und nach 14 bzw. 28 Tagen abermals gemessen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 7. Es findet also im Dunkeln bei Zimmertemperatur nur ein ganz geringer Rückgang der Verfärbung statt.

Tabelle 7. Farbrückgang bei Aufbewahrung im Dunkeln.

	A			*C*		
	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt
Am Ende der Bestrahlung . . .	20,7	37,2	42,1	25,8	35,5	38,7
Nach 14 Tagen .	22,7	37,5	39,8	28,0	36,8	35,2
„ 28 „	22,0	37,2	40,8	26,7	36,3	37,0

Farbton: durchgängig 7.

2. Verfärbung von blauem Steinsalz. Für diese Versuche stand uns blaues Steinsalz aus dem Staßfurter Vorkommen zur Verfügung. Ein Teil davon wurde aus der Freiberger Mineralienniederlage bezogen, ein Teil uns von Herrn Dr. Crotogino[1]) aus Staßfurt zur Verfügung gestellt. Die Blaufärbung der Salze war, wie dies meistens der Fall ist, nicht ganz gleichmäßig, doch gelang es, aus den Handstücken Spaltstücke von der Größe 11 × 14 mm, wie sie für unsere Apparatur nötig waren, abzuspalten, die vor der Bestrahlung ein farbig völlig homogenes Aussehen hatten. In den etwa faustgroßen Ausgangsstücken waren neben blaugefärbten Partien vollkommen farblose Teile vorhanden (s. weiter unten). Die ursprüngliche Farbe sämtlicher Stücke war Farbton 58 bis 59 des Ostwaldschen Farbkreises. Es wurden Versuche mit hellblauen und dunkelblauen Spaltstücken vorgenommen. Bei fast allen diesen Versuchen zeigten sich häufig ungleichmäßige Verfärbungserscheinungen, auch wenn das Ausgangsstück eine durchaus gleichmäßige Färbung aufwies. Es war daher in solchen Fällen schwer, zuverlässige Messungen anzustellen. Die Genauigkeit der Messungen war bei den blauen Steinsalzen infolgedessen geringer als bei den Versuchen an farblosem Steinsalz.

(Standard V). Der Abstand der Vorderfläche der bestrahlten Stücke von der Achse des Präparats betrug etwa 6 mm.“ Wir können hierin keine exakte Dosierungsmethode erblicken.

[1]) Herrn Dr. Crotogino sind wir für die Überlassung der Stücke zu großem Danke verpflichtet.

Die hellblauen Spaltstücke verfärbten sich nach Durchgang durch eine graue farblose Phase schmutziggelb. Mit Benutzung des Ostwaldschen „Farbkörpers“ angestellte Vorversuche ergaben z. B. für ein hellblaues Spaltstück, das sich ohne Fleckenbildung verfärbte, folgende Farbwerte:

Vor der Einlage	58 *ec* (3. U-Blau)
Nach 1 Tag	grau *e* (farblose Phase)
„ 2 Tagen	08 *ge* (3. Gelb)
„ 4 „	08 *ge* (3. „)
„ 8 „	08 *ie* (3. „)
„ 15 „	08 *le* (3. „)

Die aus diesen vorläufigen Messungen bereits erkennbare starke Abnahme des Weißgehaltes bei gleichzeitiger Zunahme des Schwarzgehaltes wurde durch Messungen mit dem Halbschattenphotometer bestätigt. Die Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung der in einer Hauptversuchsreihe

Tabelle 8. Verfärbung hellblauer Steinsalzspaltstücke.

	A				*C*			
	Farbton	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Farbton	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt
Vor der Einlage . . .	59	70,7	25,3	4,0	59	55,3	38,3	6,4
Nach 1 Tag	—	62,2	37,8	—	—	50,0	50,0	—
„ 2 Tagen . . .	4	49,2	34,7	16,1	4	41,8	49,8	8,4
„ 4 „ . . .	4	42,7	40,5	16,8	4	34,8	50,8	14,4
„ 8 „ . . .	5	40,5	40,5	19,0	4	29,7	51,3	19,0
„ 15 „ . . .	5	31,7	43,5	24,8	5	23,7	51,8	24,5

Tabelle 9. Verfärbung dunkelblauer Steinsalzspaltstücke.

	A				*C*			
	Farbton	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Farbton	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt
Vor der Einlage . . .	59	35,7	44,7	19,6	59	17,5	48,2	34,3
Nach 1 Tag	60	39,7	48,0	12,3	62	18,2	52,8	29,0
„ 2 Tagen . . .	61	38,5	51,8	9,7	62	18,7	56,5	24,8
„ 3 „ . . .	61	40,0	55,0	5,0	63	19,7	58,2	22,1
„ 4 „ . . .	61	40,7	56,7	2,6	63	20,8	60,5	18,7
„ 6 „ . . .	61	38,8	56,8	4,4	63	20,3	60,8	18,9
„ 9 „ . . .	62	39,8	59,8	0,4	63	22,3	64,8	12,9
„ 13 „ . . .	62	39,0	59,8	1,2	63	22,5	65,8	11,7
„ 20 „ . . .	63	40,7	59,2	0,1	63	24,3	65,8	9,9

an zwei hellblauen Spaltstücken gewonnenen Werte. Der Weißgehalt fällt ähnlich ab wie bei den farblosen Stücken. Den Verlauf des errechneten Gehalts an Vollfarbe zeigt Fig. 13. Das Abfallen auf Null im Anfang gibt das Hindurchgehen durch die farblose Phase.

Die dunkelblauen Spaltstücke verfärbten sich von Farbton 59 bis zu den Farbtönen 63 bis 75, schlugen also von Dunkelblau in einen blaugrünen Ton um. Auch hier trat das fleckige Aussehen bei den verfärbten Stücken zuweilen stark hervor. Für die dunkelblauen Spaltstücke wurden ebenfalls Vorversuche mit dem Ostwaldschen „Farbkörper" angestellt. Als Beispiel sei folgende Messung angeführt:

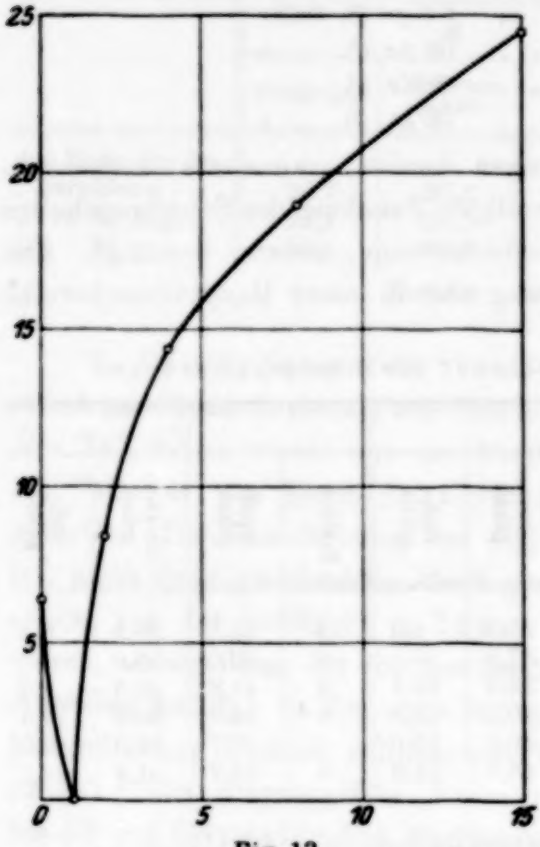


Fig. 13.

Änderung des Gehalts an Vollfarbe bei einem hellblauen Steinsalzspaltstück.
Abszisse: Zeit in Tagen.
Ordinate: Vollfarbe in Prozenten.

Vor der Einlage .	58 *nc*	(3. U-Blau)
Nach 1 Tag . .	63 *ng*	(1. Eisblau)
„ 4 Tagen .	75 *ni*	(1. Seegrün)
„ 7 „ .	75 *ni*	(1. „)

Während also der Weißgehalt (*n*) konstant zu bleiben schien, nahm der Schwarzgehalt erheblich zu. Diese Ergebnisse wurden durch die Messungen mit dem Halbschattenphotometer im wesentlichen bestätigt. Für eine Hauptversuchsreihe sind die Zahlen in Tabelle 9 enthalten. Fig. 14 veranschaulicht die Zunahme des Schwarzgehaltes bei einer Bestrahlungsdauer von 20 Tagen für die beiden Spaltstücke aus Tabelle 9. (Das Herausfallen der Werte am sechsten Tage beruht offenbar auf besonders ungünstigen Beleuchtungsverhältnissen am 25. Januar 1924.)

Bei einem anderen Versuch wurde neben blauem Steinsalz auch ein farbloses Steinsalz aus der unmittelbaren Nachbarschaft des blauen (blaunahes) untersucht. Es zeigte sich dabei das überraschende Ergebnis, daß das blaunahe farblose Stück erheblich strahlenempfindlicher war als alle früher gemessenen farblosen Steinsalzstücke, die, wie wir in unserer

ersten Veröffentlichung gezeigt haben, sich bezüglich der Schnelligkeit der Verfärbung so gut wie gleich verhielten. Um das Verhalten des blaunahen farblosen Steinsalzes genau festzulegen, wurde ein besonderer

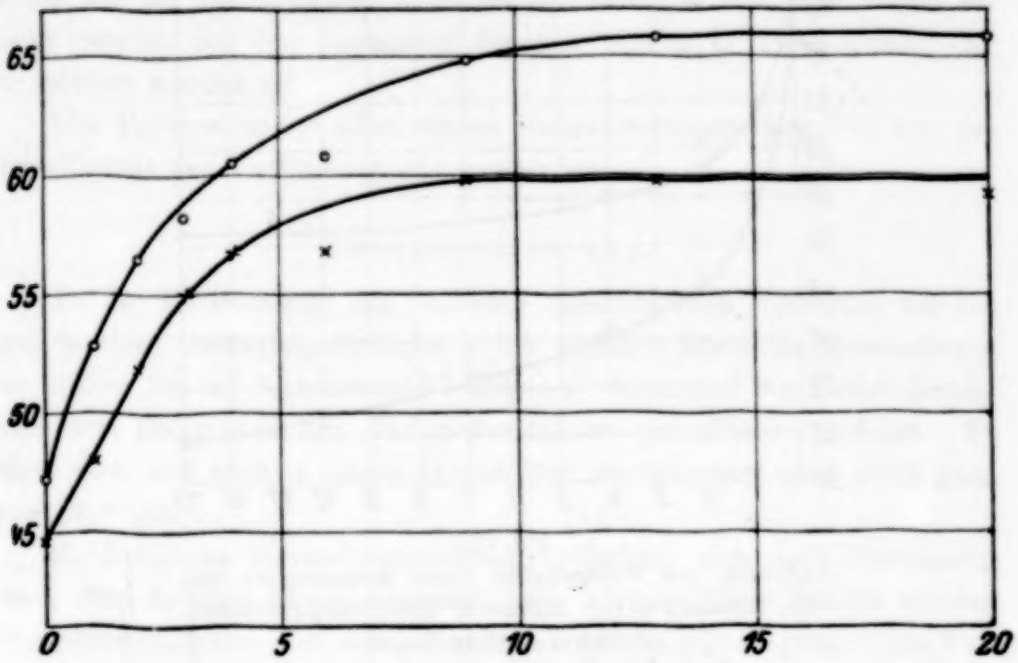


Fig. 14.
Zunahme des Schwarzgehaltes bei einem dunkelblauen Steinsalzspaltstück. Abszisse: Zeit in Tagen. Ordinate: Schwarzgehalt in Prozenten.

Versuch ausgeführt. Es wurden in die Bestrahlungsapparatur Spaltstücke von vier farblosen Steinsalzen eingesetzt, und zwar ein Steinsalzstück der „Deutschen Solvaywerke" (*A*), ein Steinsalzstück der „Gewerkschaft

Tabelle 10. Vergleich der Verfärbung normaler und blaunaher Steinsalzspaltstücke.

	A normal (Deutsche Solvaywerke)			*C* normal (Gewerkschaft Burbach)			*E* blaunah (Staßfurt)			*G* blaunah (Staßfurt)		
	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt	Weißgehalt	Schwarzgehalt	Farbgehalt
Vor d. Einlage	77,8	22,2	—	77,5	22,5	—	74,7	25,3	—	74,7	25,3	—
Nach 2 Tagen	58,0	25,8	16,2	61,3	26,2	12,5	45,5	30,3	24,2	51,0	27,3	21,7
„ 4 „	55,5	26,7	17,8	59,0	26,8	14,2	41,2	29,8	29,0	45,2	28,2	26,6
„ 6 „	53,3	26,8	19,9	56,8	27,0	16,2	36,7	29,0	34,3	40,3	28,2	31,5
„ 13 „	51,2	26,7	22,1	48,3	27,5	24,2	29,3	29,3	41,4	32,3	28,7	39,0

Farbton: durchgängig 7.

Burbach“ bei Helmstedt (*C*) und zwei blaunahe farblose Steinsalzstücke aus dem Staßfurter Vorkommen (*E* und *G*). Die mit diesen vier Stücken

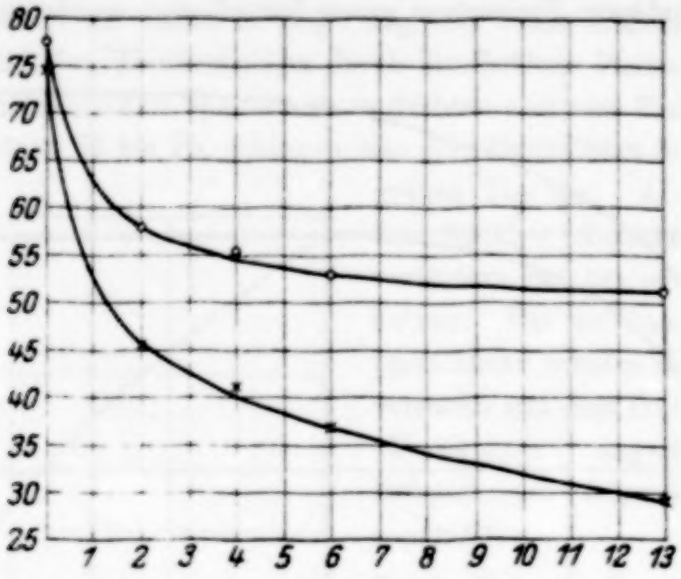


Fig. 15.
Änderung des Weißgehaltes eines normalen (o) und eines blaunahen (×) farblosen Steinsalzspaltstückes.
Abszisse: Zeit in Tagen.
Ordinate: Weißgehalt in Prozenten.

Fig. 16.
Änderung der Vollfarbe eines normalen (o) und eines blaunahen (×) farblosen Steinsalzspaltstückes.
Abszisse: Zeit in Tagen.
Ordinate: Vollfarbe in Prozenten.

erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Es ergibt sich aus ihr einwandfrei, daß die blaunahen farblosen Stücke sich bei gleicher Strahlenintensität viel stärker und schneller verfärben als die

normalen farblosen Stücke. In den Fig. 15 und 16 ist für die Steinsalzstücke *A* und *C* das Abfallen des Weißgehaltes und die Zunahme der Vollfarbe graphisch dargestellt. Aus den Kurven geht hervor, daß ein Wert, der bei den normalen farblosen Stücken erst in sechs Tagen erreicht wurde, bei den blaunahen Stücken bereits in etwa einem Tag verzeichnet worden ist.

Der Farbton ist bei allen diesen Steinsalzstücken derselbe, nur die Schnelligkeit der Verfärbung ist verschieden.

Zusammenfassung.

1. In Fortsetzung der früheren quantitativen Versuche wurden zwei farblose Steinsalzspaltstücke in der gleichen Bestrahlungsanordnung wie früher bis zu insgesamt 137 Tagen verfärbt und die Farbänderung nach dem Ostwaldschen Farbmeßverfahren quantitativ verfolgt. Es zeigte sich, daß auch in dieser langen Zeit der Sattwert noch nicht ganz erreicht wurde.

2. Hellblaue Steinsalzspaltstücke verfärbten sich nach Durchgang durch eine farblose Phase schmutziggelb. Dunkelblaue Stücke wurden bei starker Zunahme des Schwarzgehaltes eisblau bis seegrün. Die Verfärbung wurde in beiden Fällen in Kurven festgelegt.

3. Bemerkenswert ist das Verhalten farbloser Spaltstücke aus der Nachbarschaft des blauen Steinsalzes. Der Farbton der verfärbten Stücke ist zwar der gleiche wie derjenige normaler farbloser Steinsalzstücke nach der Bestrahlung, dagegen ist die Schnelligkeit der Änderung um ein Vielfaches größer; z. B. wurde ein bestimmter Grad der Verfärbung statt in sechs Tagen schon in einem Tage erreicht.

Radium-Institut der Bergakademie Freiberg i. Sa.

Über die Wahrscheinlichkeit der Quantenzustände.

Von **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Die Berechnung des Gleichgewichtes zwischen den Quantenzuständen desselben Atoms wird unter Berücksichtigung des Volumens durchgeführt. Es ergibt sich, daß die Quantenzustände, die einem größeren Volumen entsprechen, seltener vorkommen als nach der gewöhnlichen Statistik.

Es sei ein Atom gegeben, das sich in verschiedenen Quantenzuständen befinden kann, deren Energien $w_1, w_2, \ldots, w_r$ seien. Das Problem, die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, daß das Atom sich in dem $i$ten Zustand befindet, wird gewöhnlich durch den Ansatz gelöst, daß die statistischen Gewichte sämtlicher Zustände einander gleich seien [1]). Dadurch wird die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$p_i = C e^{-\frac{w_i}{kT}}, \tag{1}$$

wo C eine Konstante bedeutet, die durch die Gleichung $\Sigma p_i = 1$ bestimmt wird.

Es gibt aber einen wichtigen Fall, wo dieser einfache Ansatz gewiß nicht zutrifft. Betrachten wir nämlich ein Atom, z. B. ein Wasserstoffatom. Für dieses gibt es i Zustände mit der Energie $w_i = -\frac{R}{i^2}$. Die Wahrscheinlichkeit des $i$ten Zustandes wäre daher nach (1)

$$p_i = C e^{\frac{R}{i^2 kT}}, \tag{2}$$

wo

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{\frac{R}{i^2 kT}}}; \tag{3}$$

da aber die Summe im Nenner von C divergiert, würde man das falsche Ergebnis $C = 0$ bekommen.

Diese Schwierigkeit kann [2]) umgangen werden durch die Annahme, daß nur solche Quantenzustände möglich sind, deren Radius kleiner ist als die mittlere Entfernung zwischen den Atomen. Dann wird die Summe im Nenner von C nur über eine endliche Anzahl von Gliedern erstreckt, und die weiteren Glieder bleiben fort.

Wir wollen aber in dieser Arbeit etwas genauer verfahren: wir werden nämlich die Berechnung des Gleichgewichts zwischen den Quantenzuständen eines Atoms thermodynamisch, unter Berücksichtigung des

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **18**, 136, 1923.

[2]) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. **51**, 261, 1916.

Atomvolumens, durchführen; es ist ja klar, daß, je größer das Atomvolumen ist, desto mehr der betrachtete Zustand durch Zusammenstöße mit den anderen Atomen gestört wird, so daß die Atome mit größerem Atomvolumen verhältnismäßig seltener sein werden als nach Formel (2).

Es seien also $v_1, v_2, \ldots, v_r$ die Atomvolumina der r Quantenzustände unserer Atomart. Um das Gleichgewicht zwischen diesen Quantenzuständen thermodynamisch zu berechnen, brauchen wir die freie Energie F eines Gemisches von n_1 Atomen in dem ersten Zustand, n_2 in dem zweiten, n_r in dem $r$ten. Wenn U, S, T die totale Energie, die Entropie und die absolute Temperatur des Gemisches darstellen, hat man

$$F = U - TS. \tag{4}$$

U ist nun die Summe der kinetischen Energie und der Bildungsenergie der Atome. Man hat daher

$$U = \tfrac{3}{2} n k T + \Sigma n_i w_i, \tag{5}$$

wo

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_r \tag{6}$$

die totale Zahl der Atome darstellt.

Um die Entropie zu berechnen[1]), wenden wir die van der Waalssche Gleichung (ohne das Glied A/v^2) auf unser Gemisch an. Diese lautet

$$p(V - b) = n k T,$$

wo V das Volumen des Gemisches darstellt, und

$$b = \frac{1}{2n} \sum_{ik} n_i n_k \left(\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_k}\right)^3. \tag{7}$$

Die Entropie ist daher

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2} n k \int \frac{dT}{T} + n k \int \frac{dV}{V - b} + \text{const} \\ &= \frac{3}{2} n k \log T + n k \log (V - b) - \sum n_i \log n_i ; \end{aligned} \tag{8}$$

dabei ist die Konstante dadurch bestimmt, daß der asymptotische Wert von S für unendliche Verdünnung mit der Entropie eines Gemisches idealer Gase übereinstimmen muß. Die freie Energie wird jetzt, wenn wir annehmen, daß b sehr klein gegen V ist:

$$F = \frac{3}{2} n k T + \sum_i n_i w_i - n k T \left\{ \frac{3}{2} \log T + \log V - \frac{b}{V} - \sum_i \frac{n_i}{n} \log n_i \right\}. \tag{9}$$

[1]) Auf diesen Ansatz für die Entropie des Gemisches, der genauer ist als der von mir früher benutzte (Rend. Accad. Lincei **32**, fasc. 12, 1923), wurde ich von Prof. M. Born aufmerksam gemacht. Dafür möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet, daß F als Funktion der n_i ein Minimum sein soll. Da aber die n_i der Gleichung (6) genügen müssen, kann man diese Bedingung schreiben

$$\frac{\partial F}{\partial n_1} = \frac{\partial F}{\partial n_2} = \cdots = \frac{\partial F}{\partial n_r} = \text{const.}$$

Hieraus folgt

$$n_i = C e^{-\frac{w_i}{kT}} e^{-\frac{n}{V}\frac{\partial b}{\partial n_i}} = C e^{-\frac{w_i}{kT}} e^{-\sum_k \frac{n_k}{V}(\sqrt[3]{v_i}+\sqrt[3]{v_k})^3}. \tag{10}$$

Um die Sache etwas klarer zu sehen, wollen wir die Annahme machen, daß die Atome in dem ersten Quantenzustand praktisch verschwindendes Volumen haben, und daß n_1 sehr groß gegen $n_2, n_3, \ldots n_r$ ist. Dann kann man einfach schreiben

$$n_i = C e^{-\frac{w_i}{kT}} e^{-\frac{n_1}{V} v_i}. \tag{11}$$

Wenn man diese Formel mit (1) vergleicht, sieht man sofort, daß der Unterschied in dem Gliede

$$e^{-\frac{n_1}{V} v_i}$$

besteht, und dieses Glied kann einigermaßen als eine Wahrscheinlichkeit a priori gedeutet werden; wie es sein sollte, nimmt es mit wachsendem Atomvolumen und wachsender Dichte ab.

Für das Wasserstoffatom wollen wir das Volumen gleich dem einer Kugel ansetzen, deren Radius gleich der großen Halbachse der Keplerellipse, d. h. proportional zu i^2 ist. Das Volumen wird daher gleich $A i^6$, wo $A = \sim 5 \cdot 10^{-25}$. An Stelle von (2) kommt jetzt

$$p_i = C e^{\frac{R}{i^2 kT} - A i^6 \frac{n_1}{V}}, \tag{12}$$

wo

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{\frac{R}{i^2 kT} - A i^6 \frac{n_1}{V}}}, \tag{13}$$

und die Summe im Nenner konvergiert jetzt.

Wir wollen die Wahrscheinlichkeit a priori $g_i = e^{-A i^6 \frac{n_1}{V}}$ auch numerisch berechnen; z. B. für den Druck einer Atmosphäre hat man $n_1 = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ pro Kubikzentimeter. Daher für $i = 1$, $g_1 = e^{-5{,}4 \cdot 10^{-6}}$, d. h. eine Zahl, die außerordentlich nahe an Eins liegt. Schon für $i = 7$ hat man $g = e^{-0{,}65} = 0{,}52$; es kommt also nur ungefähr die Hälfte der Atome mit der Hauptquantenzahl 7 vor, als die Formel (2) ergeben würde. Für $i = 10$ hat man $g_{10} = e^{-5{,}6} = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$; es kommen also die Atome mit der Hauptquantenzahl 10 bei Atmosphärendruck praktisch nicht mehr vor.

Die Feinstruktur der gelben Heliumlinie 5876 A.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 5. Juni 1924.)

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der gelben Heliumlinie zeigt, daß diese Linie sicher kein normales zusammengesetztes Dublett ist.

Das Vorkommen von Dubletts bei Helium steht bekanntlich im Widerspruch mit dem „Wechselsatz", welcher nach Sommerfeld besagt, daß die Multiplizität der Spektralterme in den Gruppen des periodischen Systems abwechselnd gerade und ungerade ist. Man würde nach diesem Satz bei den Edelgasen neben Einzellinien nur Tripletts, Quintetts usw. erwarten, wie sich bei Neon bestätigt hat. Das abweichende Verhalten von Helium kann man durch die Annahme erklären, daß die wahre Struktur der Heliumdubletts komplizierter ist als die beobachtete Struktur und mit den gebrauchten Spektralapparaten nicht aufgelöst worden ist.

Nun weisen A. E. Ruark, P. D. Foote und E. L. Mohler[1]) in einer neulich erschienenen Arbeit auf eine Beobachtung von Lohmann[2]) hin, der mit einem sehr großen Stufengitter die stärkere Komponente der gelben Heliumlinie 5876 ($2\,\pi - 3\,\delta$) in zwei Linien aufgelöst hat. Ruark, Foote und Mohler verteidigen nun die Auffassung, daß diese Linie ein normales zusammengesetztes Dublett sei, bei dem aber die π-Terme eine abnormale Reihenfolge haben, d. h. daß der größere Term die größere innere Quantenzahl hat. Diese Annahme muß man aber ablehnen, und zwar aus zweierlei Gründen. Erstens ist auf diese Weise der Widerspruch mit dem Sommerfeldschen Wechselsatz nicht aufgehoben. Zweitens aber ist das Intensitätsverhältnis des (ungetrennten) Dubletts 5876 ganz anders, als man bei einem ungetrennten $\pi - \delta$-Dublett erwarten kann. Nach den Messungen von Dorgelo[3]) ist in diesem Falle das Verhältnis der Komponenten 1 : 2, und zwar ist die Komponente, bei der die innere Quantenzahl die größere ist, die stärkere. Weil die Intensitäten von allen normalen Multipletts durch einige einfache Regeln beschrieben werden können[4]), und das Verhältnis 1 : 2 des ungetrennten

---

[1]) Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 21, 1924.
[2]) ZS. f. wiss. Photogr. **6**, 1 u. 41, 1906.
[3]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924.
[4]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

$\pi - \delta$-Dubletts ein besonderer Fall dieser allgemeingültigen Regel ist, muß man dieses Intensitätsverhältnis mit großer Sicherheit bei allen diesen normalen Dubletts erwarten. Nun haben aber vorläufige Messungen der Intensität der Komponenten von He — 5876 ein Verhältnis von ungefähr 1 : 6 geliefert. Zwar sind diese Messungen durch die geringe Trennung der Komponenten ziemlich ungenau, und wir hoffen bald genauere Resultate veröffentlichen zu können, aber der Unterschied zwischen dem erwarteten (1 : 2) und dem beobachteten (1 : 6) Verhältnis ist so groß, daß es völlig sicher wird, daß die gelbe Heliumlinie kein normales zusammengesetztes Dublett vom Typus $\pi - \delta$ ist.

Leider kann das gefundene Intensitätsverhältnis uns noch keinen sicheren Aufschluß über die Bedeutung der Heliumdubletts geben. Wir glauben aber, daß man es hier nicht mit einem normalen Multiplett zu tun hat, sondern vielmehr mit einer Interkombination zwischen zwei Singulettermen oder mit einem Multiplett von einem völlig neuen Typus.

Utrecht, Physikal. Institut der Universität, Juni 1924.

Die Emissionsrichtung durch Röntgenstrahlen ausgelöster Photoelektronen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1924.)

Die Richtungsverteilung der von verschieden harten Röntgenstrahlen in Luft, Methyljodid-, Äthylchlorid- und Chloroformdampf ausgelösten Photoelektronen wird nach der Geigerschen Zählmethode untersucht.

Einleitung. Für unsere Kenntnis von der Natur der Strahlung ist ein wesentlicher Fortschritt zu erwarten, wenn es gelingt, in die Einzelheiten des Prozesses der photoelektrischen Elektronenauslösung durch Röntgenstrahlen einzudringen. Bis vor kurzem war hierüber im wesentlichen nur bekannt, daß die Energie der Photoelektronen der Einsteinschen Gleichung gehorcht, und daß bei definierter Primärstrahlenrichtung die Photoemission gewisse Abweichungen von der Kugelsymmetrie aufweist. Läßt man nämlich Röntgenstrahlen auf eine dünne Folie senkrecht auffallen und mißt die Elektronenemission auf beiden Seiten der Folie, so findet man, daß sie stärker ist auf der Seite, wo die Röntgenstrahlen austreten. Diese Tatsache ist seit langem bekannt und vielfach messend verfolgt[1]); dabei wurde in den weitaus meisten Fällen die Ionisationswirkung der ausgelösten Elektronen gemessen, doch hat kürzlich W. Seitz[2]) nachgewiesen, daß auch in der Zahl der nach beiden Seiten emittierten Elektronen diese Asymmetrie zutage tritt.

Daß man auf Grund dieses wenigen Materials, welches auch in sich nicht ganz widerspruchsfrei ist, zu einer ausführlichen Theorie des Photoeffektes gelangen kann, ist nicht wahrscheinlich. Ein erster Ansatz in dieser Richtung liegt vor von Richardson[3]). Vom Verfasser[4]) wurde die Frage untersucht, welche Schlüsse sich aus den Erhaltungssätzen auf den Mechanismus der Photoemission ziehen lassen, wenn man die Lichtquantenvorstellung zugrunde legt. Auch diese Betrachtungen konnten mangels experimenteller Anhaltspunkte noch zu keinem definitiven

---

[1]) C. D. Cooksey, Nature **77**, 508, 1908; Phil. Mag. **24**, 38, 1912. R. T. Beatty, Cambr. Proc. **15**, 492, 1910. Bragg und Porter, Proc. Roy. Soc. **85**, 349, 1911. A. J. Philpot, Proc. Phys. Soc. **26**, 131, 1914.

[2]) W. Seitz, Ann. d. Phys. **73**, 182, 1924.

[3]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 144, 1913.

[4]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 137, 1923.

Resultat führen. Es erschien daher als eine lohnende Aufgabe, die Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen genauer zu untersuchen. Vor allem schien es nötig, nicht nur Integraleffekte wie die Asymmetrie zu bestimmen, sondern auch die Verteilungsfunktion $n(\vartheta)$ aufzunehmen, welche im einzelnen die Intensität des Photostromes für jede Richtung ϑ gegen die Primärrichtung angibt.

Hierbei ist noch folgendes zu beachten. Wie seit kurzem bekannt, können nicht ohne weiteres alle von Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärelektronen als Photoelektronen aufgefaßt werden. C. T. R. Wilson und der Verfasser[1]) stellten gleichzeitig fest, daß Röntgenstrahlen von einiger Härte außer den Photoelektronen noch eine andere Sekundärstrahlung auslösen, welche sich wesentlich anders als diese verhält, z. B. eine viel kleinere Reichweite besitzt. Wilson deutete diese Strahlen sogleich als Elektronen, welche durch Rückstoß bei der Zerstreuung der Röntgenstrahlen beschleunigt werden, ohne allerdings entscheiden zu können zwischen den beiden Möglichkeiten, ob die gestreute Röntgenenergie sich allseitig oder einseitig vom streuenden Elektron aus fortpflanzt. Weitere Versuche des Verfassers[2]) nach einer Ionisationsmethode führten dann zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit der zweiten dieser beiden Annahmen gemäß der von Compton und Debye entwickelten Quantentheorie der Streuung[3]). Auf diese „Rückstoßelektronen" ist natürlich Rücksicht zu nehmen, wenn man die Photoelektronen allein untersuchen will, denn die Rückstoßelektronen werden nur unter Winkeln $< 90^0$ gegen die Primärrichtung emittiert. Allerdings können bei den oben erwähnten älteren Untersuchungen über die Asymmetrie der Photoemission die Rückstoßelektronen keinerlei merklichen Einfluß ausgeübt haben. So beträgt z. B. mit Luft als Strahler bei einer Röhrenspannung von 86 kV_{max} die Ionisationswirkung der Rückstoßelektronen nur etwa 1 Proz. derjenigen der Photoelektronen[4]). Mit abnehmender Strahlenhärte und zunehmendem Atomgewicht des Strahlers wird das Verhältnis rasch noch viel ungünstiger für die Rückstoßelektronen, wie man schon daraus erkennt, daß das Verhältnis des reinen Absorptionskoeffizienten zum

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1, 1923.

[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 237, 1923.

[3]) Nach einer neueren Berechnung von A. H. Compton und J. C. Hubbard (Phys. Rev. **28**, 439, 1924) sprechen auch Wilsons Aufnahmen zugunsten der Compton-Debyeschen Vorstellung (Anm. b. d. Korr.).

[4]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 244, 1923.

Streuungskoeffizienten rasch zunimmt[1]). Auch ist zu beachten, daß bei Benutzung fester Folien die Photoelektronen aus einer sehr viel größeren Tiefe zur Wirkung gelangen als die Rückstoßelektronen. Aus all diesem geht hervor, daß die durch diese älteren Arbeiten festgestellte Asymmetrie nicht durch die Rückstoßelektronen vorgetäuscht oder auch nur in irgendwie merklichem Grade durch sie beeinflußt sein kann.

Dagegen zeigen die im folgenden beschriebenen Versuche, daß bei allen bisherigen Messungen die Zerstreuung der ausgelösten Photoelektronen im Strahler selbst den Wert der Asymmetrie stark beeinflußt haben muß, so daß diese Messungen für einen quantitativen Vergleich mit irgend einer Theorie des Photoeffektes nur bedingten Wert haben.

1. Versuche nach der Nebelmethode. Die Ionisationsmethode, welche bei den eingangs erwähnten älteren Versuchen benutzt wurde, hat den Nachteil geringer Empfindlichkeit. Ferner sind feste Substanzen als Strahler im allgemeinen für genauere Messungen ungünstig wegen ihres hohen Streuungsvermögens für Elektronen. Es wurde deshalb zunächst eine Reihe von Versuchen nach der Wilsonschen Nebelmethode gemacht: Ein eng ausgeblendetes Röntgenbündel (Röhrenspannung etwa 80 kV_{max}, gefiltert durch 3 mm Glas) wurde durch die Expansionskammer geschickt und die Nebelbahnen der an den Luftmolekeln ausgelösten Sekundärstrahlen stereoskopisch photographiert. Die Anfangsrichtung der Bahnen wurde unter dem Stereoskop geschätzt. 260 Elektronenbahnen ergaben das bereits früher mitgeteilte Resultat[2]), daß eine Bevorzugung eines Emissionswinkels von 70 bis 80° gegen die Richtung des Röntgenstrahles besteht, doch kommen auch Bahnen vor, deren Richtung erheblich nach beiden Seiten von dieser mittleren abweicht.

Ganz ähnliche Versuche wurden gleichzeitig von C. T. R. Wilson[3]) mitgeteilt. Aus einer Reihe außerordentlich schöner Aufnahmen von insgesamt etwa 1000 Strahlenbahnen schloß Wilson, daß drei Vorzugsrichtungen für die Emission bestehen, welche bei etwa 90, 45 und 135° gegen die Primärrichtung liegen. Im ganzen überwiegen auch bei Wilson die Strahlen mit vorwärts gegen die mit rückwärts gerichteter Longitudinalkomponente, und zwar um so mehr, je härter die Röntgenstrahlen sind.

---

[1]) Bei harten γ-Strahlen ist dagegen ein Überwiegen der Rückstoßelektronen über die Photoelektronen sehr wahrscheinlich, wie zuerst A. H. Compton hervorgehoben hat (Bull. Nat. Res. Counc. **4**, 28, 1922, Teil 2).

[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 148, 1923. Beispiel einer Aufnahme ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923, Fig. 4.

[3]) C. T. R. Wilson, a. a. O.

Wenn somit diese unabhängig voneinander ausgeführten Versuche im einzelnen verschiedene Formen der Richtungsverteilung ergaben, so stimmen sie doch darin überein, daß eine Asymmetrie der Photoemission in dem gleichen Sinne besteht, wie sie die älteren Ionisationsmessungen ergeben haben. Die Rückstoßelektronen treten zwar bei den von Wilson und vom Verfasser benutzten Wellenlängen schon deutlich auf, sind aber wegen ihrer geringen Reichweite mit vollkommener Sicherheit von den Photoelektronen zu unterscheiden, so daß sie das Resultat nicht verfälschen können.

Im Gegensatz hierzu schloß kürzlich P. Auger[1]) aus 40 Bahnaufnahmen in Luft, daß die Emissionsrichtung im Mittel senkrecht auf der Primärrichtung steht und sich beiderseits nicht weit von der Senkrechten entfernt. Über die benutzte Wellenlänge finden sich bei Auger keine Angaben[2]). Bereits früher hatte A. H. Compton[3]) aus älteren Aufnahmen Wilsons geschlossen, daß die Emissionsrichtung im wesentlichen senkrecht auf der Primärrichtung steht und wahrscheinlich mit dem elektrischen Vektor im Röntgenstrahl zusammenfällt.

Die Verschiedenheit dieser von verschiedenen Autoren vertretenen Auffassungen zeigt schon, daß die Wilsonsche Nebelmethode trotz ihrer Schönheit für den vorliegenden Zweck Schwierigkeiten bietet. Vor allem ist es eine außerordentlich zeitraubende Arbeit, eine genügend große Zahl guter Bahnaufnahmen zu machen, um sichere statistische Schlüsse darauf aufbauen zu können. Ferner bereitet auch die Bestimmung der Anfangsrichtungen der Bahnen aus den Photogrammen erhebliche Schwierigkeiten, da selbst auf kleinen Bahnstrecken die Zerstreuung der Elektronen schon beträchtlich sein kann. Aus diesen Gründen wurden die Versuche nach dieser Methode abgebrochen und statt dessen die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung benutzt, bei welcher die in verschiedenen Richtungen ausgesandten Elektronen mittels des Geigerschen Spitzenzählers gezählt wurden. Es zeigte sich in der Tat, daß diese Methode weit rascher und unter erheblich günstigeren Bedingungen zu arbeiten erlaubt als die Wilsonsche.

2. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Als Strahlenquelle diente ein mit einem Transformator betriebenes Wolfram-Coolidgerohr mit vorgeschaltetem Glühventil. Die Niederspannung für

---

[1]) P. Auger, C. R. 177, 169, 1923.

[2]) In einer neueren Arbeit (C. R. 1924, mir leider nicht zugänglich) kommt Auger zu einem ganz ähnlichen Resultat wie Verfasser (Anm. b. d. Korr.).

[3]) A. H. Compton, a. a. O., S. 25.

den Transformator lieferte ein mit Akkumulatoren gespeistes Aggregat, welches eine sehr konstante Wechselspannung von 120 $V_{eff.}$ gab; die Primärspannung und der Röhrenstrom wurden während eines Versuches

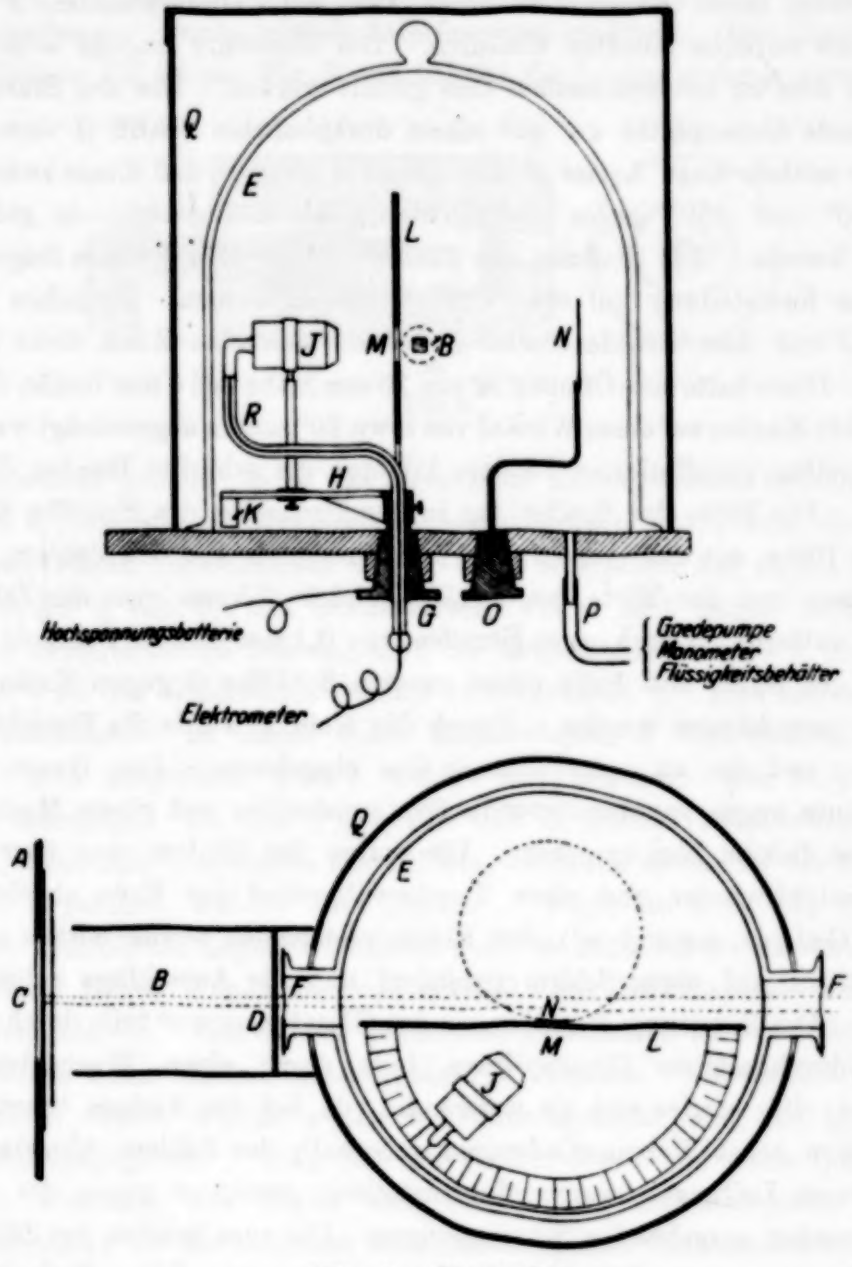


Fig. 1. ($^1/_4$ n. Gr.).

dauernd kontrolliert und feinreguliert. Das Übersetzungsverhältnis des Transformators konnte durch Unterteilung der Primär- und Sekundärwicklungen von 167 bis 500 variiert werden. Das Coolidgerohr befand sich in einem Bleikasten *A*. Das Strahlenbündel *B* wurde durch zwei

quadratische Blenden C und D von 3,5 bzw. 5,5 mm Seitenlänge begrenzt. Die erste Blende C hatte 22 cm Abstand vom Brennfleck. Bei C konnten Aluminiumfilter in den Strahlengang geschaltet werden. Die Strahlen durchsetzten einen Glassturz E durch zwei mit Celluloidfenstern F verschlossene seitliche Ansätze hindurch. Der Glassturz konnte evakuiert und mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt werden. Die den Sturz abschließende Grundplatte war mit einem durchbohrten Schliff G versehen, welcher mittels eines Armes H den Zähler J trug, so daß dieser zwischen etwa 30° und 150° gegen die Richtung des Röntgenbündels gedreht werden konnte. Die Stellung des Zählers konnte mittels eines Zeigers K auf einer Kreisteilung auf etwa 0,2° abgelesen werden. Zwischen dem Zähler J und dem Strahlenbündel B befand sich eine 2 mm dicke Bleiwand L. Diese hatte eine Öffnung M von 15 mm Höhe und 4 mm Breite, deren senkrechte Kanten auf einen Winkel von etwa 20° sauber abgeschrägt waren; zwei Streifen paraffinierten Papiers bildeten die scharfen Ränder dieses Spaltes. Die Mitte des Spaltes lag in der Drehachse des Schliffes G, in gleicher Höhe mit den Achsen des Strahlenbündels und des Zählers, und zwar 9 mm von der Mitte des Strahlenbündels, 25 mm von der Zähleröffnung entfernt. Durch einen Streifen von 0,1 mm dickem Celluloid (N) konnte der Spalt mit Hilfe eines zweiten Schliffes O gegen Kathodenstrahlen verschlossen werden. Durch das Rohr P wurde die Einrichtung evakuiert und das zu untersuchende Gas eingelassen. Das Ganze war zum Schutz gegen vagabundierende Röntgenstrahlen mit einem Mantel Q aus 2 mm dickem Blei umgeben. Die Spitze des Zählers war über ein Einfadenelektrometer und einen Tuschewiderstand zur Erde abgeleitet, wie bei Geiger angegeben[1]); der Elektrometerfaden wurde mittels eines Nernststiftes auf einen Schirm projiziert und die Ausschläge subjektiv gezählt. Die Zuleitung R im Innern des Glassturzes war teils durch eine bei G durchgeführte Glaskapillare, teils durch einen Wachsüberzug geschützt; dies erwies sich als notwendig, da bei den kleinen benutzten Gasdrucken sonst Nebenentladungen außerhalb des Zählers übergingen. Die äußeren Leitungen waren elektrostatisch geschützt gegen die vom Transformator ausgehenden Schwingungen. Die zum Betrieb des Zählers nötige Spannung von 500 bis 800 Volt wurde einer Klingelfußbatterie entnommen und an den Schliff G angelegt.

Es kamen drei verschiedene Zähler zur Anwendung. Zähler I hatte eine unbedeckte Öffnung von 3 mm Durchmesser; bei Zähler II war die 3 mm

[1]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 534, 1913.

große Öffnung dicht verschlossen durch ein Glimmerfenster von 4,5 mm Luftäquivalent (dem Gewicht nach); Zähler III endlich hatte sieben dicht beieinander liegende Öffnungen von je 0,8 mm Durchmesser, welche durch Glimmer von 1,8 mm Luftäquivalent verschlossen waren. Die Dicke der Glimmerfenster wurde mittels Interferenzen ermittelt. Die Einrichtung des Zählers III ist aus Fig. 2 ersichtlich; die beiden anderen waren ganz

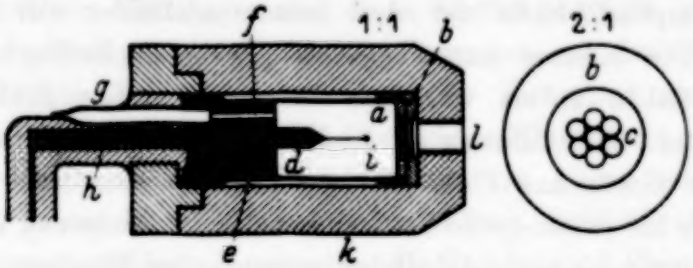


Fig. 2.

entsprechend gebaut. a ist das eigentliche Zählergehäuse, bestehend aus einem 0,5 mm starken Messingrohr, welches vorn durch eine dicht aufgelötete Platte abgeschlossen ist. Diese Vorderplatte hat sieben saubere Bohrungen c von 0,8 mm Durchmesser, welche sich genau decken mit sieben entsprechenden Bohrungen in der abnehmbaren Kappe b. Zwischen a und b ist das Glimmerblatt luftdicht eingekittet[1]). Das hintere Ende der Zählkammer ist durch einen Ebonitstopfen d verschlossen. Eine mit Wachs ausgefüllte Nute e besorgt die Dichtung. Der Stopfen hat zwei Bohrungen; die eine (f), welche sich in einem Glasröhrchen g fortsetzt, dient zum Auspumpen des Zählers, durch die andere ist der Messingdraht h geführt, welcher die „Spitze“ i trägt: an h ist ein 0,04 mm dicker Platindraht angelötet, dessen vorderes Ende in der Gebläseflamme zu einem feinen Kügelchen von etwa 0,1 mm Durchmesser zusammengeschmolzen ist. Zum Schutz gegen Röntgenstrahlen ist der Zähler noch mit einem 5 mm starken Messingpanzer k umgeben. Die hintere Öffnung desselben, durch welche g und h hindurchgeführt sind, ist ganz mit Wachs ausgegossen. Vorn hat der Panzer eine 3 mm weite Bohrung l, deren Wandung mit Papier ausgekleidet ist, um die durch falsches Röntgenlicht an ihr bewirkte Elektronenemission herabzudrücken.

---

[1]) Die Herstellung so dünner Glimmerblättchen in der nötigen Größe ist eine recht mühsame Arbeit, doch erwies sich Glimmer als das einzige von den probierten Materialien, welches in so geringen Dicken auf den erforderlichen Flächen einem Druck von etwa 1 Atm. standhält. Kollodiumfilme, welche sich leicht sehr dünn herstellen lassen, sind zu dehnbar; sie halten anfangs dicht, geben aber bald nach und platzen schließlich.

Nachdem ein solcher Zähler zusammengesetzt war, wurde er bis auf 10 cm Hg ausgepumpt und bei g abgeschmolzen. Es ist nie vorgekommen, daß ein so hergestellter, gut gedichteter Zähler nicht sofort in vollkommen einwandfreier Weise gearbeitet hätte. Die Lebensdauer eines dicht abgeschlossenen Zählers ist anscheinend unbegrenzt, da drei Jahre alte Zähler noch genau so gut arbeiteten wie am ersten Tage.

Die Empfindlichkeit der drei benutzten Zähler war recht verschieden. Die meisten Ausschläge bei gegebenen Bedingungen ergab der offene Zähler I, am wenigsten Zähler III; dies dürfte auf die Absorption und Rückdiffusion der Elektronen in den Fenstern, sowie die verschiedene Größe und Form der letzteren zurückzuführen sein. Der offene Zähler hat jedoch große Nachteile: bei einer Änderung des äußeren Druckes ändern sich seine Arbeitsbedingungen; bei Drucken von einigen mm Hg werden die Ausschläge überhaupt undeutlich; ferner spricht ein offener Zähler auch auf Ionen an, welche in beträchtlicher Entfernung vor seiner Öffnung gebildet werden, wenn (wie hier) außen kein Gegenfeld besteht[1]); schließlich verträgt der Zähler auch nicht jedes Gas als Füllung. So arbeitete z. B. der Zähler I in Methyljodid einige Minuten lang gut und begann dann mehr und mehr spontane Entladungen zu geben; nach dem Auseinandernehmen zeigte das vorher blanke Platinkügelchen unter dem Mikroskop ein unsauberes Aussehen. Offenbar hatten sich Zersetzungsprodukte des Gases auf dem Kügelchen niedergeschlagen, möglicherweise dieses sogar chemisch angegriffen. Wegen dieser Mängel wurden die meisten Versuche mit den geschlossenen Zählern ausgeführt.

3. Meßverfahren. Nachdem die nötigen Justierungen mittels eines Kathetometers ausgeführt bzw. kontrolliert waren (auch photographisch wurde der Strahlengang kontrolliert) und der Glassturz E mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt war, wurde das Coolidgerohr in Betrieb gesetzt. Mit den eigentlichen Zählungen wurde erst begonnen, wenn die Temperatur der glühenden Anode nicht mehr bemerkbar stieg; dies war deshalb nötig, damit sich nicht während des Versuches die Lage des Brennfleckes etwa durch die Wärmeausdehnung der Anode änderte. Vor und während jedes Versuches wurde die Zählerspannung auf ihre Konstanz kontrolliert; sie wurde stets so hoch bemessen, daß die Elektronenausschläge etwa 2 bis 3 cm groß waren und scharf (peitschenschlagähnlich) einsetzten. Nach der Rückkehr in die Gleich-

[1]) H. Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 370, 1924.

gewichtslage lag der Faden vollkommen ruhig bis zum nächsten Ausschlag. Die Zählungen wurden je 4 Minuten lang für 9 verschiedene Winkelstellungen des Zählers ausgeführt, und zwar zumeist in folgender Reihenfolge: 90°, 75°, 105°, 120°, 60°, 45°, 135°, 150°, 30°; sodann wurde dieselbe Reihe in umgekehrter Richtung durchlaufen usf., bis die gewünschte Gesamtzahl von Ausschlägen (in der Regel 2000) erreicht war. Der Zweck dieses Verfahrens war, einen Einfluß etwaiger systematischer zeitlicher Änderungen der Versuchsbedingungen auf den Wert der gemessenen Asymmetrie mit noch größerer Sicherheit auszuschließen. Dazwischen wurde noch in jeder Stellung einige Minuten mit geschlossenem Spalt *M* gezählt und diese „Nullausschläge" in Abzug gebracht; diese Korrektion betrug im allgemeinen 2 bis 15 Proz., erreichte aber bisweilen in den extremen Zählerstellungen, wo die Teilchenzahl klein wurde, auch 30 Proz. Die Häufigkeit der Nullausschläge war stets etwas größer als bei abgestelltem Röntgenrohr; wurde die Papierauskleidung aus der Öffnung *l* des Zählers entfernt, so stiegen die Nullausschläge auf ein Vielfaches. Daraus ist zu schließen, daß sie auf gestreute Röntgenstrahlen zurückzuführen sind, welche vorn in den Zähler eindrangen. Die mittlere korrigierte Zahl der Ausschläge pro Minute lag zwischen den Extremen 3 und 50, im allgemeinen betrug sie etwa 20. Da zwei Ausschläge, welche in einem Abstande von 0,1 sec aufeinanderfolgten, noch mit vollkommener Sicherheit zu unterscheiden waren, kann die Zählgenauigkeit als ausreichend angesehen werden[1]).

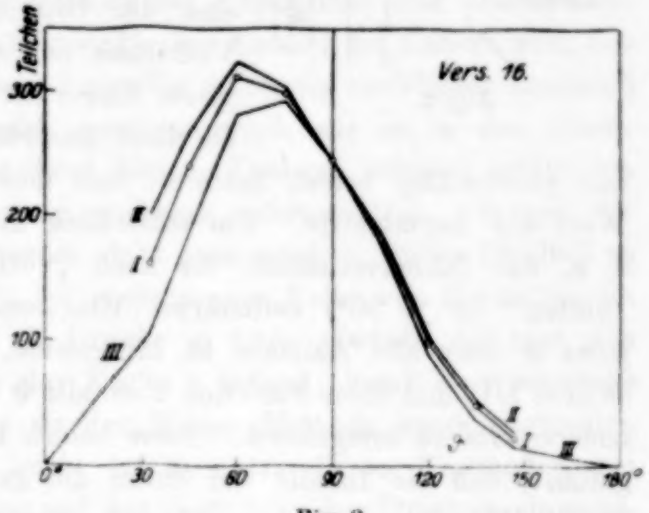


Fig. 3.

I $n(\vartheta)$ unkorr. *II* $n(\vartheta)$ korr. *III* $n(\vartheta) \sin \vartheta$.

Ein Beispiel einer so aufgenommenen Verteilungskurve zeigt Fig. 3, wo Kurve I die direkt bestimmten Teilchenzahlen nach Abzug der Nullausschläge darstellt. An diesen Zahlen ist nun noch eine Korrektion anzubringen wegen des etwas verschiedenen Abstandes zwischen Strahlen-

[1]) Bei den teilweise recht langwierigen Zählungen wurde ich von Herrn O. Schröter in wirksamer Weise unterstützt.

bündel und Zähler in den verschiedenen Zählerstellungen. Es bezeichne $n(\vartheta)\,d\Omega$ die gesuchte Zahl der Elektronen, welche in einer bestimmten Zeit von der Volumeneinheit des durchstrahlten Gases in den elementaren Raumwinkel $d\Omega$ hinein emittiert werden, dessen Achse mit der Strahlenrichtung den „Emissionswinkel" ϑ bildet. Bei der Drehung des Zählers ändert sich das Volumen V (Fig. 4), welches Elektronen in das Flächenelement $d\sigma$ der Zähleröffnung hineinsendet, proportional der Entfernung r seines Mittelpunktes S von $d\sigma$ (es ist zu beachten, daß die Höhe des Spaltes M größer als die des Strahlenbündels ist). Andererseits ist der räumliche Winkel $d\Omega$, unter welchem $d\sigma$ von S aus gesehen erscheint, proportional r^{-2}. Daher ist die Zahl der in den Zähler gelangenden Teilchen proportional $n(\vartheta)/r$; um also die Funktion $n(\vartheta)$ zu erhalten, sind die Ordinaten der Kurve I noch im Verhältnis der r zu ändern. Die so korrigierte Kurve ist in Fig. 3 mit II bezeichnet.

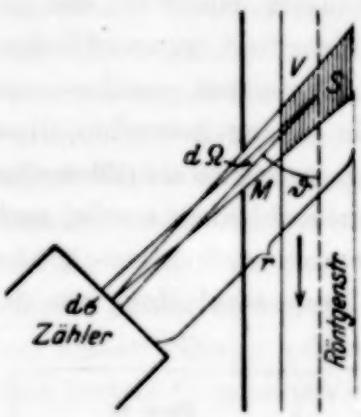


Fig. 4.

Da diese Korrektion beide Hälften der Kurve fast gleichmäßig betraf, hatte sie nur unwesentlichen Einfluß auf den Wert der Asymmetrie. Um schließlich die Asymmetrie A zu finden, d. h. das Zahlenverhältnis der nach „vorn" ($\vartheta < 90^0$) zu den nach „hinten" ($\vartheta > 90^0$) emittierten Elektronen, hat man zunächst für jedes ϑ über alle Azimute zu integrieren, d. h. $n(\vartheta)\sin\vartheta$ zu bilden (Kurve III) und diese Funktion über alle $\vartheta < 90^0$ einerseits und $> 90^0$ andererseits zu integrieren. Diese beiden Integrationen wurden so ausgeführt, daß die Inhalte der durch die geraden Verbindungslinien der Punkte III begrenzten Polygone berechnet wurden. Dabei konnte für $\vartheta = 0^0$ und 180^0 die Ordinate $n\sin\vartheta = 0$ aufgenommen werden, da ja n jedenfalls endlich bleibt. Zwischen 0^0 und 30^0 sowie 150^0 und 180^0 wurde ebenfalls geradlinig extrapoliert; diese äußersten Teile der Kurve liefern nur einen verhältnismäßig geringen Beitrag zum Werte der Asymmetrie. Im übrigen wurde von jeder Ausgleichung abgesehen, da keinerlei Anhaltspunkte für die genaue Form der Kurven vorliegen.

4. Wahl des Gasdruckes. Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, bis zu welchen Gasdrucken heruntergegangen werden mußte, damit die Zerstreuung und Absorption der Photoelektronen nicht mehr ins Gewicht fällt, wurde für verschiedene Gase und Röhrenspannungen bei festgestelltem Zähler ($\vartheta = 90^0$) die Teilchenzahl pro Minute als Funktion

des Druckes aufgenommen. Fig. 5a zeigt eine auf diese Weise mit dem geschlossenen Zähler III gewonnene Kurve; bei jedem Druck wurden rund 100 Teilchen gezählt. Um auf gleiche Masse des emittierenden Gasvolumens zu reduzieren, hat man die Ordinaten der Kurve *a* durch

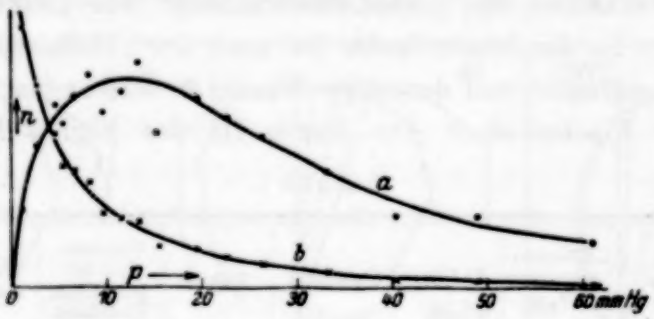


Fig. 5.

Äthylbromid, 40 kV_{eff}, $\vartheta = 90^0$. o Teilchenzahl n; × n/p.

die zugehörigen Drucke zu dividieren und erhält dann eine Absorptionskurve des gewöhnlichen Typs (Kurve *b*). Der Anblick der Kurven lehrt, daß jedenfalls bei einem Druck von 1 mm Hg schon ein merklicher Bruchteil der Elektronen absorbiert oder zerstreut wird, ehe er in den Zähler gelangt, daß man also bei äußerst kleinen Drucken arbeiten müßte, um die Absorption und Zerstreuung praktisch auszuschalten. Wegen der Abnahme der Teilchenzahl war es nicht ganz möglich, diesen Idealfall zu realisieren, immerhin wurden bei einer ganzen Reihe von Versuchen (in Tabelle 1 mit * bezeichnet) die Drucke so klein gewählt, daß man sich noch auf dem Hauptanstieg der Kurve *a* befand; damit sind jedenfalls Bedingungen geschaffen, wie sie der Wilson-Methode kaum zugänglich sein dürften. Nicht ganz leicht ist es unter diesen Umständen, bei Änderung der Röhrenspannung und der Gasfüllung den Druck in einwandfreier Weise so zu variieren, daß man vergleichbare Resultate erhält. Folgendes Verfahren schien am meisten befriedigend: Für ein bestimmtes Gas wurde der Druck proportional der Spannung geändert, für eine bestimmte Röhrenspannung umgekehrt proportional den Absorptionskoeffizienten der Gase für schnellere Kathodenstrahlen. Hierbei wurden die Messungen von Friman[1]) benutzt, nach welchen die auf Luft von gleichem Druck als Einheit bezogenen Absorptionskoeffizienten für

Chloroform	Äthylbromid	Methyljodid
5,0	6,2	10,9

betragen.

[1]) Friman, Ann. d. Phys. **49**, 373, 1916.

5. Resultate. Folgende Gase und Dämpfe wurden bei verschiedenen Röhrenspannungen und Drucken untersucht: Luft, Chloroform, Äthylbromid und Methyljodid; die zahlenmäßigen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die vorletzte Spalte gibt die Asymmetrie A, welche als Verhältnis der „Austrittsstrahlung" zur „Einfallsstrahlung" definiert ist. In die letzte Spalte ist noch der „Halbierungswinkel" ϑ_0 eingetragen; darunter soll derjenige Winkel ϑ verstanden werden, durch welchen der Flächeninhalt der Kurve III der Fig. 3 halbiert wird.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Gas	Röhrenspannung $kV_{eff.}$	Al-Filter mm	Gasdruck mm Hg	Zähler	Gesamtzahl der gezählten Teilchen	Asymmetrie A	Halbierungswinkel ϑ_0
1	Luft	60	2,1	100	I	3194	1,40	81,9°
2	„	60	2,1	30	I	972	1,61	78,2
3	„	40	2,1	70	I	1742	1,26	83,9
4	„	25	0	30	I	1151	1,25	84,2
5	CH_3J	60	5,0	5,0	II	2257	1,50	79,9
*6	„	60	2,1	2,8	III	2357	1,67	78,2
7	„	60	2,1	1,0	III	1027	1,68	77,6
8	„	50	2,1	5,0	II	2682	1,44	80,9
9	„	50	2,1	5,0	III	2150	1,42	81,5
*10	„	40	1,0	1,8	III	2014	1,57	79,6
*11	„	25	0	1,2	III	1855	1,73	77,3
*12	C_2H_5Br	60	2,1	4,8	III	2287	1,88	76,5
*13	„	50	2,1	4,4	III	2061	1,74	78,1
*14	„	40	1,0	3,0	III	1958	1,84	77,3
*15	„	25	0	2,0	III	1743	1,62	79,2
*16	$CHCl_3$	60	2,1	6,0	III	1608	2,31	73,7

Einige Beispiele der erhaltenen Verteilungskurven in Polardiagrammen zeigt Fig. 6; die Kurven sind durch die Nummer des Versuches gekennzeichnet: wie in Fig. 3 gibt die äußere Kurve die Funktion $n(\vartheta)$ (die Dichte des Elektronenstromes unter dem Emissionswinkel ϑ), die innere Kurve die Funktion $n(\vartheta)\sin\vartheta$ (die Häufigkeit des Emissionswinkels ϑ). Die erhaltenen Kurven lassen erkennen, daß der Elektronenstrom in der Primärrichtung und in der dieser entgegengesetzten Richtung dem Werte 0 zustrebt. Andererseits ist der Emissionswinkel aber auch nicht scharf definiert, sondern besitzt eine gewisse Verteilungsbreite um einen Winkel etwas unter 90° herum, welche von der Natur des Gases und von der Röhrenspannung abhängt.

Die Abhängigkeit der Stärke der Photoemission vom Atomgewicht der Gaskomponenten[1]) machte sich in außerordentlich starker Weise

[1]) Vgl. z. B. G. Shearer, Phil. Mag. **44**, 793, 1922.

bemerkbar. Das Verhältnis der Elektronenzahlen in Methyljodid und Luft war unter vergleichbaren Bedingungen mindestens von der Größenordnung 100 : 1. In Luft konnten daher mit dem mir zur Verfügung stehenden Instrumentarium nur Versuche mit dem offenen Zähler I gemacht werden, da die geschlossenen Zähler zu unempfindlich waren.

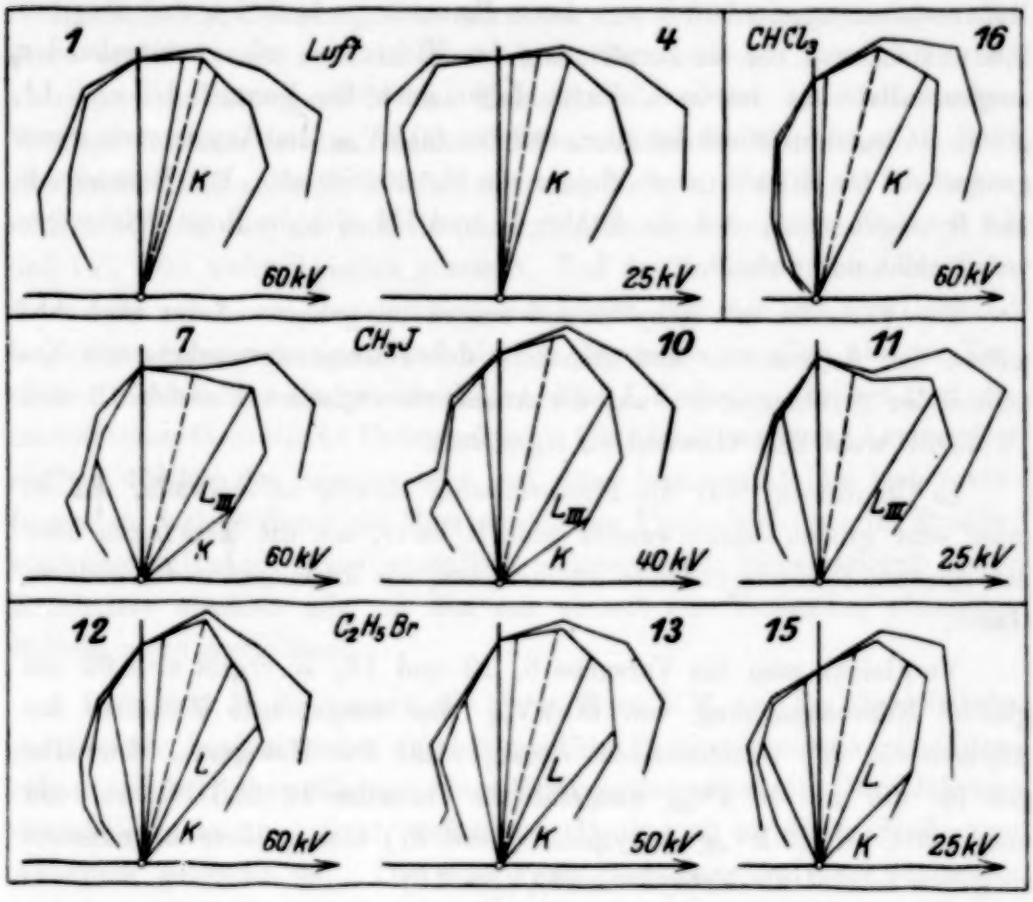


Fig. 6.

Äußere Kurve: $n(\vartheta)$. Innere Kurve: $n(\vartheta)\sin\vartheta$.
Röntgenstrahlen von links nach rechts.
(Die eingetragenen Radien beziehen sich auf die folgende theoretische Arbeit.)

Auch konnten die Luftversuche nicht bis zu so kleinen Drucken ausgedehnt werden, daß sie mit den in anderen Gasen ausgeführten, mit * bezeichneten vergleichbar wären. Die beiden Versuche 1 und 2 zeigen in der Tat, daß in dem benutzten Druckbereich die Asymmetrie noch ganz merklich mit abnehmendem Drucke zunimmt, offenbar infolge Abnahme der Zerstreuung der Photoelektronen; auch in der Form der Verteilungskurven drückte sich dies deutlich aus: Versuch 2 gab ein ausgeprägteres Maximum als 1. Die unter sich vergleichbaren Ver-

suche 1, 3 und 4 zeigen mit abnehmender Strahlenhärte eine Tendenz der Asymmetrie zur Abnahme und des Halbierungswinkels zum Wachsen; die Kurven scheinen sich systematisch nach 90° hin zu verschieben (vgl. die Kurven zu Versuch 1 und 4).

Der Versuch 5 zeigt ebenso, daß für Methyljodid und 60 $kV_{eff.}$ Röhrenspannung ein Druck von 5 mm Hg noch zu hoch ist, daß aber bei 2,8 und 1,0 mm Hg die Zerstreuung der Elektronen schon weitgehender ausgeschaltet ist; letzteres dürfte daher auch für Versuch 10 und 11 gelten. Charakteristisch ist hier, daß für 60 $kV_{eff.}$ die Asymmetrie zwar größer als für 40 kV, aber kleiner als für 25 kV ist. Die Versuche 8 und 9 zeigen noch, daß die Zähler II und III sich in ihrer Wirkungsweise nicht unterscheiden.

Die Versuche mit Äthylbromid zeigen im ganzen wieder eine Abnahme der Asymmetrie und Zunahme des Halbierungswinkels mit abnehmender Strahlenhärte; auf die Ausnahme zwischen Versuch 13 und 14 dürfte wohl kein Gewicht zu legen sein.

In Chloroform war die Photoemission bereits so schwach, daß es eines sehr großen Zeitaufwandes bedurft hätte, um die Messungen über den gleichen Spannungsbereich auszudehnen, wie diejenigen in den anderen Gasen.

Vergleicht man die Versuche 6, 12 und 16, so ergibt sich für die gleiche Röhrenspannung von 60 $kV_{eff.}$ eine ausgeprägte Zunahme der Asymmetrie mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens. Dasselbe gilt für die mit 40 $kV_{eff.}$ ausgeführten Versuche 10 und 14, während umgekehrt bei 25 $kV_{eff.}$ Äthyljodid (Vers. 11) eine größere Asymmetrie zu geben scheint als Methylbromid (Vers. 15).

Auch in Wasserstoff wurden einige Versuche mit dem offenen Zähler gemacht; es konnte keine Elektronenemission mit Sicherheit nachgewiesen werden, jedenfalls konnte eine solche nicht mehr als wenige Prozente derjenigen von Luft betragen; dies ist in Übereinstimmung mit älteren Befunden. Im Vakuum endlich war mit geschlossenem Zähler keinerlei Unterschied gegen die Zahl der Nullausschläge zu erkennen. Dies alles zeigt, daß in der Tat nur die an den Gasmolekülen ausgelösten Photoelektronen gezählt wurden.

Rückstoßelektronen können bei allen Versuchen als mit Sicherheit ausgeschlossen gelten, bei den Luftversuchen durch die Luftschicht zwischen dem Röntgenbündel und dem Zähler, bei den übrigen Gasen schon durch die Dicke des Glimmerfensters im Zähler.

Der theoretische mittlere Fehler in der Asymmetrie A, welcher durch die statistischen Schwankungen verursacht wird, beträgt bei 2000 gezählten Teilchen 4,2 Proz. (der wahrscheinliche Fehler 2,8 Proz.). Dagegen dürfte nur noch die Zerstreuung als Fehlerquelle in Betracht kommen, nicht aber die Mängel der Justierung, die Divergenz des Röntgenbündels, Spannungsschwankungen usw. Sieht man zunächst von dem Versuch 11 ab, so kann demnach die Zunahme der Asymmetrie mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens als sicher erachtet werden. Weniger deutlich ist die Abnahme mit abnehmender Spannung, sie liegt zum großen Teil nahe der Meßfehlergrenze, doch wird sie durch die Regelmäßigkeit, mit der sie auftritt (einzige Ausnahme zwischen Versuch 13 und 14), sehr wahrscheinlich gemacht. Daß der Versuch 11 eine deutliche Ausnahme von diesen Regelmäßigkeiten bildet, läßt sich mit dem Umstand in Zusammenhang bringen, daß hier im Gegensatz zu allen übrigen Versuchen nicht in der Hauptsache K-, sondern L-Emission vorliegt (vgl. die nachstehende theoretische Untersuchung). Die Absolutwerte der Asymmetrie endlich dürften den wahren sehr viel näher kommen als die bisher vorliegenden, welche durch die Zerstreuung der Photoelektronen im Strahler stark entstellt sind. Eine wesentlich weitergehende Sicherstellung dieser Ergebnisse erschien mir mit den mir zurzeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht erreichbar.

Herr Prof. F. Dessauer, die Osram G. m. b. H. und die Elektrizitätsgesellschaft „Sanitas“ haben durch freundliche Bereitstellung eines Coolidgerohres, eines Glühventils und eines Heiztransformators die Durchführung dieser Versuche ermöglicht, wofür mein Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck gebracht sei. Die vom Veifa-Radiuminstitut zur Verfügung gestellte „Heliodor“-Apparatur bewährte sich auch bei den Dauerbelastungen gut.

Charlottenburg, 23. Mai 1924.

Theoretische Betrachtungen über den Photoeffekt.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1924.)

Es wird versucht, eine Deutung der in der vorstehenden Arbeit gewonnenen experimentellen Resultate auf der früher vom Verf. entwickelten theoretischen Grundlage zu geben.

1. Der ideale Prozeß der Photoemission. In einer vorhergehenden theoretischen Arbeit[1]) wurde versucht, auf Grund möglichst einfacher und allgemeiner Annahmen zu Aussagen über den Elementarprozeß der Photoemission zu gelangen, welche sich experimentell nachprüfen lassen. Als solche einfachen Annahmen erwiesen sich folgende als geeignet:

Annahme 1: Für den Elementarprozeß der Photoemission gelten die Erhaltungssätze für Energie, Impuls und Drehimpuls.

Annahme 2: Der Prozeß spielt sich in so kurzer Zeit ab, daß unmittelbar nach seinem Ablauf nur die Geschwindigkeitskoordinaten des Atomsystems, nicht aber seine Lagenkoordinaten geändert sind.

Annahme 3: Der Schwerpunkt des Strahlungsquants muß das auszulösende Elektron treffen.

An der Richtigkeit der Annahme 1 zu zweifeln, liegt vorläufig kein Grund vor[2]). Die Annahme 2 scheint vor der Hand unerläßlich zu sein, um überhaupt zu irgend einer bestimmten Lösung des Problems zu gelangen. Die Annahme 3 endlich erwies sich als die nächstliegende, welche mit der erfahrungsmäßigen Asymmetrie der Photoemission vereinbar ist. Diese Annahmen sind hinreichend,

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 137, 1923 (im folgenden als I angeführt).

[2]) Auch nach der neuen, die Lichtquanten ablehnenden Anschauung von Bohr, Kramers und Slater (ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924) ändern sich Energie und Impuls eines Atoms gleichzeitig so, als ob dieses ein Strahlungsquant absorbierte bzw. emittierte (Anmerkung bei der Korrektur).

a) um die Gültigkeit der Einsteinschen photoelektrischen Gleichung

$$h\nu = mc^2 \left\{ \left(1 - \frac{v_1^2}{c^2}\right)^{-1/2} - 1 \right\}$$

herzuleiten; die Emissionsgeschwindigkeit v_1 ergibt sich hiernach zu

$$v_1 = \frac{\sqrt{x(2+x)}}{1+x}\, c, \quad x = \frac{h\nu}{mc^2}. \tag{1}$$

m bezeichnet die Ruhemasse des Elektrons, $h\nu$ das Energiequant, c die Lichtgeschwindigkeit;

b) um für jede gegebene Orientierung des Atoms zur Strahlenrichtung die Emissionsrichtung zu berechnen [I, Gleichung (16)].

Das Problem war damit reduziert auf die Frage, in welchen Orientierungen das Atom zur Photoemission bereit ist. Nimmt man zunächst an, daß für alle Orientierungen die Wahrscheinlichkeit der Auslösung gleich groß ist, so gelangt man zu einer Richtungsverteilung der Photoelektronen, welche ein Häufigkeitsmaximum in der Richtung des auslösenden Lichtes hat [I, Gleichung (17)]. Dies widerspricht den in der vorstehenden Arbeit[1]) mitgeteilten experimentellen Ergebnissen, wonach der Elektronenstrom in der Primärrichtung verschwindet. Man muß hieraus schließen, daß das Atom nicht in allen Orientierungen gleich stark zur Photoemission neigt. Eine Bevorzugung gewisser Orientierungen ergibt sich nun z. B., wenn man die ebenfalls sehr einfache Annahme macht, daß das Atom bei der Absorption der Strahlung auch Drehimpuls von dieser übernimmt; die Annahme 2 hat dann nämlich im Gefolge, daß die Verbindungslinie des Elektrons E mit dem Schwerpunkt des Atomrumpfes R (der „Radius des Atoms") senkrecht stehen muß auf der Achse des übertragenen Drehimpulses; bezüglich der Größe des Drehimpulses braucht man dabei nur anzunehmen, daß er in bestimmtem Sinne merklich ist. Nimmt man etwa die Achse des Drehimpulses in der Richtung des auslösenden Lichtstrahles an, so muß der Atomradius r senkrecht auf dem Lichtstrahl stehen (Fig. 1).

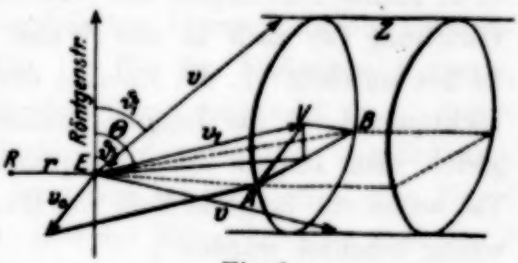


Fig. 1.

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **26**, 59—73, 1924 (im folgenden als II angeführt).

Für den Emissionswinkel ergibt sich dann der einzig mögliche Wert Θ aus:

$$\cos\Theta = \sqrt{\frac{x}{2+x}}, \tag{2}$$

wo x dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (1) hat [vgl. I, S. 147 und Gleichung (13)]. Im folgenden wollen wir auszukommen suchen mit dieser einfachsten

Annahme 4: Im Augenblick der Auslösung steht der Atomradius senkrecht auf dem Lichtstrahl.

Die Gleichung (2) hat eine sehr einfache Bedeutung. Berechnet man nämlich die longitudinale Impulskomponente des Photoelektrons, so ist diese nach (1) und (2):

$$\frac{m v_1 \cos\Theta}{\sqrt{1-\frac{v_1^2}{c^2}}} = mcx = \frac{h\nu}{c},$$

d. h. gleich dem Impuls des Strahlungsquants. Man kann also zu unserer Gleichung (2) auch in der Weise gelangen, daß man die Hypothesen ad hoc aufstellt: 1. die Energie des Elektrons ist gleich der Energie des Lichtquants; 2. die Longitudinalkomponente des Elektronenimpulses ist gleich dem Impuls des Lichtquants. Ein ähnlicher Ansatz ist in der Tat schon vor längerer Zeit von Richardson gemacht, aber anscheinend wenig beachtet worden [1]).

2. Die Asymmetrie. Die bisherige Berechnung gilt streng nur unter der ausdrücklich gemachten Voraussetzung, daß die Eigengeschwindigkeit v_0 des Elektrons vor der Auslösung sehr klein ist verglichen mit seiner Emissionsgeschwindigkeit. Indem wir nunmehr den Einfluß der Eigengeschwindigkeit untersuchen, wollen wir uns mit einer ersten Näherung begnügen, um zu handlichen Formeln zu gelangen; wir nehmen an, daß

$$x \ll 1, \quad \cos\Theta = \sqrt{\frac{x}{2}} \tag{3}$$

ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Voraussetzung, daß die Veränderlichkeit der Elektronenmasse noch nicht sehr erheblich ins Gewicht fällt. Ferner beschränken wir uns fürs erste auf die K-Elektronen, welche ja erfahrungsgemäß den größten Beitrag zur Photoemission liefern, sofern

[1]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 144, 1913. — Ganz neuerdings scheint dieser Ansatz von F. Bubb wieder aufgegriffen zu sein (Referat in Phys. Rev. **23**, 289, 1924).

die auslösende Frequenz oberhalb der K-Absorptionsgrenze liegt. Die K-Elektronen laufen ausschließlich in Kreisbahnen um, daher sind die möglichen Eigengeschwindigkeiten ihrer Richtung nach gleichmäßig verteilt in der Ebene senkrecht zum Atomradius; ihre Größe v_0 ist konstant, und zwar ist nach einem bekannten Theorem die kinetische Energie $m v_0^2/2$ gleich der Ablösearbeit ε [1]).

Der Einfluß der Eigengeschwindigkeit v_0 besteht darin, daß eine Streuung der Photoelektronen um den durch Gleichung (2) scharf definierten Emissionswinkel Θ herum eintritt, und zwar in der Weise, daß das jeweilige v_0 sich vektoriell addiert zu der Komponente von v_1 senkrecht zu r, während die Geschwindigkeitskomponente parallel r sich so ändert, daß die kinetische Energie des Elektrons

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_1^2 + v_0^2) = h\nu + \varepsilon$$

wird [2]). Da die potentielle Energie gleich -2ε ist [2]), so ist die Gesamtenergie $h\nu - \varepsilon$ in Übereinstimmung mit der Einsteinschen Gleichung. Wir gelangen also zu folgender geometrischen Darstellung des resultierenden Geschwindigkeitsvektors v (Fig. 1): Um den Endpunkt V von v_1 schlagen wir mit $|v_0|$ einen Kreis in der Ebene senkrecht zu r; dieser Kreis bestimmt eine Kreiszylinderfläche Z, deren Achse parallel zum Atomradius r ist. Beschreiben wir jetzt mit $|v|$ als Radius eine Kugel um das Elektron E, so ist die Schnittkurve der Kugel mit dem Zylinder Z der Ort für die Endpunkte der möglichen Vektoren v. Wir denken uns nun durch E senkrecht zum Lichtstrahl eine Ebene gelegt (in Fig. 1 punktiert), welche den Kreis in A und B schneiden möge. Liegt der Endpunkt des in V angetragenen Vektors v_0 in dem oberen Kreisbogen $\overset{\frown}{AB}$, so wird das Elektron nach „vorwärts“ emittiert, liegt er in dem unteren Kreisbogen $\underset{\smile}{AB}$, so fliegt es „rückwärts“. Betrachten wir eine große Zahl von Elementarprozessen, so sind alle Richtungen von v_0 gleichmäßig vertreten, daher ist die Asymmetrie A einfach gegeben durch das Verhältnis der Kreisbogen $\overset{\frown}{AB} : \underset{\smile}{AB}$. Für den halben Winkel AVB ergibt sich leicht:

$$\cos \frac{1}{2} AVB = \frac{v_1}{v_0} \cos \Theta.$$

---

[1]) Folgt aus $\overline{E_{kin}} = -\frac{1}{2} \overline{E_{pot}}$ (siehe z. B. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 472).

[2]) Dies ist aus I, Gleichung (10) unmittelbar an der Art des Auftretens der Eigengeschwindigkeit ωr abzulesen.

Bezeichnet λ die Wellenlänge der auslösenden Strahlung, λ_0 diejenige der K-Absorptionskante, so gilt mit Berücksichtigung von (3):

$$\frac{1}{2} m v_1^2 = \frac{hc}{\lambda}, \quad \frac{1}{2} m v_0^2 = \varepsilon = \frac{hc}{\lambda_0}, \quad \cos\Theta = \sqrt{\frac{h}{2mc\lambda}}. \tag{4}$$

Damit wird

$$\frac{v_1}{v_0} \cos\Theta = \frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda} \sqrt{\frac{h}{2mc}} = 0{,}110 \frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda}, \tag{5}$$

wo λ und λ_0 in Å.-E. zu rechnen sind. So ergibt sich schließlich:

$$A = \frac{\pi}{\arccos\left(0{,}110 \frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda}\right)} - 1 = \frac{\frac{\pi}{2} + \arcsin\left(0{,}110 \frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda}\right)}{\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(0{,}110 \frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda}\right)} \tag{6}$$

Damit ist die Größe der Asymmetrie als Funktion der einfallenden Wellenlänge und der Lage der Absorptionskante des Strahlers gegeben. Man erkennt, daß mit wachsendem λ_0 und abnehmendem λ die Asymmetrie zunimmt, bis sie ∞ wird, wenn $0{,}110 \frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda} = 1$ ist; auch für alle größeren Werte von $\frac{\sqrt{\lambda_0}}{\lambda}$ bleibt $A = \infty$, da dann der Zylinder Z ganz auf der Austrittseite liegt, in diesem Falle dürften also nur nach vorwärts Elektronen emittiert werden.

3. Der Halbierungswinkel ϑ_0 ist etwas umständlich zu berechnen, wir begnügen uns daher mit der Feststellung, daß er nahe, aber nicht genau gleich dem durch Gleichung (2) definierten Winkel Θ ist.

4. Die Form der Verteilungskurve. Die beiden extrem möglichen Emissionswinkel ϑ sind diejenigen $\vartheta_{1,2}$, für welche die Longitudinalkomponenten der resultierenden Geschwindigkeit Extreme sind, also

$$\cos\vartheta_{1,2} = \frac{v_1 \cos\Theta \pm v_0}{v} = \frac{v_0}{\sqrt{v_1^2 + v_0^2}} \left(\frac{v_1}{v_0} \cos\Theta \pm 1\right)$$

oder nach (4) und (5)

$$\cos\vartheta_{1,2} = 0{,}110 \sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda(\lambda + \lambda_0)}} \pm \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda + \lambda_0}}. \tag{7}$$

Diese beiden Extreme treten ein, wenn die Eigengeschwindigkeit parallel oder entgegengesetzt der Primärrichtung gerichtet ist; eine kleine Änderung gegen diese ausgezeichneten Richtungen bewirkt keine Änderung des Emissionswinkels, eben weil dieser durch ein Extremum geht, daher müssen die Werte $\vartheta_{1,2}$ gleichzeitig Häufungsstellen für den Emissions-

winkel sein. Die so zu erwartende Verteilung ist in Fig. 2, Kurve K schematisch dargestellt; die Kurve gibt die [in II mit $n(\vartheta)\sin\vartheta$ bezeichnete] Häufigkeit des Emissionswinkels ϑ in einem Polardiagramm wieder. In dem besonderen Falle z. B., daß alle möglichen Emissionsrichtungen sich nicht weit von der Richtung des Atomradius r entfernen, wird die Verteilungsfunktion:

$$n(\vartheta) = \frac{\text{const}}{\sqrt{(\Theta-\vartheta_1)^2-(\Theta-\vartheta)^2}},$$

wie sich leicht aus der gleichmäßigen Verteilung der v_0-Richtungen ergibt.

Außer den K-Elektronen liefern auch die übrigen Elektronengruppen des Atoms durchaus merkliche Beiträge zur Photoemission, wie die bekannten Untersuchungen von de Broglie zeigen. Für diese liegen die Verhältnisse noch komplizierter als für die K-Elektronen, insofern sie zum Teil in Ellipsenbahnen umlaufen; immerhin wird man erwarten können, daß sie eine ähnliche Richtungsverteilung liefern wie die K-Elektronen, nur wird diese erheblich schmaler sein wegen der kleineren Eigengeschwindigkeit. Berücksichtigt man nur die L-Elektronen, so wird im ganzen die Häufigkeitskurve etwa durch die ausgezogene Kurve der Fig. 2 dargestellt werden.

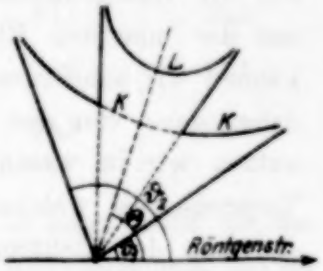


Fig. 2.

5. Richtungsänderung beim Austritt. Außer der Eigengeschwindigkeit kommt noch ein weiterer Faktor ins Spiel, welcher ebenfalls in I schon erwähnt wurde: das Elektron bewegt sich in dem Kraftfelde des Mutteratoms längs einer Hyperbel aus diesem hinaus, erfährt also noch eine Ablenkung aus der Richtung, welche es im Atominnern unmittelbar nach dem Ablauf des eigentlichen Prozesses besitzt. Die Berechnung dieser Ablenkung bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten, deshalb werde hier nur das Resultat mitgeteilt. Ist α der Winkel, welchen die Bahn des Elektrons im Atominnern mit dem Atomradius r bildet, β der gleiche Winkel nach dem Austritt des Elektrons aus dem Atom, und setzt man $\frac{\varepsilon}{h\nu} = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \varkappa$, so ist

$$\sin\beta = \frac{1}{(1+\varkappa^2\cot^2\alpha)\sin\alpha}\left\{\varkappa(1+\varkappa)\cos\alpha - \varkappa\sqrt{1-\varkappa^2} + (1+\varkappa)\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\alpha}\right\}.$$

Ist z. B. $\varkappa = 0{,}2$, $\alpha = 45^0$, so wird $\beta = 50^0$, die Ablenkung beträgt 5^0 in der Bahnebene des Teilchens. Diese Ablenkung wird besonders dann merklich, wenn $\varkappa$ sich dem Werte Eins nähert, d. h. in der

Nähe der Absorptionskanten; im Grenzfall $\varkappa = 1$ wird $\beta = 2\alpha$. Die Ablenkung ist stets von der Normalebene (EAB) des Lichtstrahles fort gerichtet, auf die Größe der Asymmetrie hat sie also keinen Einfluß; sie wirkt aber im Sinne einer Verbreiterung und Verwischung der ganzen Verteilung.

6. Vergleich mit dem Experiment. Wir vergleichen unsere theoretischen Folgerungen mit den in der vorstehenden Arbeit II gewonnenen experimentellen Resultaten. Wegen der starken Abhängigkeit des Emissionsvermögens vom Atomgewicht des Strahlers können wir annehmen, daß bei unseren Versuchen mit Halogenverbindungen nur die Halogenatome wirksam waren. Da ferner in der Hauptsache nur die innersten Elektronengruppen die Photoemission bestreiten, so können wir annehmen, daß die chemische Bindung ohne Einfluß ist und daher ganz von den übrigen Atomen absehen. Für den Vergleich benutzen wir im wesentlichen nur die in II, Tabelle 1 mit * bezeichneten Versuche, bei welchen die Gasdrucke so gewählt wurden, daß die Zerstreuung der Elektronen im Gase bei allen ungefähr die gleiche, möglichst geringe Rolle spielt. Dabei werden wir den Versuch 11 gesondert zu diskutieren haben. Da nämlich die K-Absorptionskante des Jods bei 33 kV liegt, die maximale Röhrenspannung bei diesem Versuch aber 35 kV betrug, so war die maximale Energie der K-Photoelektronen nur etwa 2 kV; so langsame Elektronen können das Glimmerfenster des Zählers nicht mehr durchdringen, daher sind bei diesem Versuch nur L-Elektronen zur Messung gelangt (wenn man von der schwachen M- usw. Emission absieht).

Da nicht nur durch das Al-Filter der weiche Anteil der Röntgenstrahlen geschwächt war, sondern auch die von diesem noch herrührenden langsameren Photoelektronen in dem Glimmerfenster des Zählers verhältnismäßig stark absorbiert waren, so müssen wir die „wirksame Wellenlänge λ" der inhomogenen Röntgenstrahlen verhältnismäßig kurz ansetzen. Wir wählen etwa für

Röhrenspannung $kV_{eff.}$	60	50	40	25
λ Å.-E.	0,18	0,20	0,25	0,41
Entsprechend kV	70	60	50	30

In dieser Festsetzung der wirksamen Wellenlängen liegt natürlich eine unvermeidliche Willkür, doch kann man die λ in ziemlich weiten Grenzen ändern, ohne daß der Vergleich wesentlich anders ausfällt.

a) Wir vergleichen zunächst die gemessenen Halbierungswinkel ϑ_0 mit den durch Gleichung (2) bestimmten Winkeln Θ, denen sie nach Ziffer 3 nahe gleich sein sollen (Tabelle 1). Die Übereinstimmung in

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Versuch Nr.	Röhrenspannung $kV_{eff.}$	Strahler	$\vartheta_{0(exp.)}$	Mittel	Θ (theor.)
6	60	J	78,2°		
12	60	Br	76,5	76,1°	75,3°
16	60	Cl	73,7		
13	50	Br	78,1	78,1	76,3
10	40	J	79,6		
14	40	Br	77,3	78,5	77,5
15	25	Br	79,2	79,2	80,3
[11	25	J [1])	77,3]		

den Mittelwerten für verschiedene Gase (Spalte 5) kann wohl als befriedigend angesehen werden; der Gang mit der Röhrenspannung ist im richtigen Sinne, ebenso wie bei den in II (Ziffer 5) schon erwähnten Versuchen in Luft. Daneben macht sich allerdings noch ein Gang mit dem Atomgewicht bemerkbar; für diesen ergibt sich vielleicht eine Deutung bei exakter Durchbildung der Theorie. In Fig. 6 von II sind die Winkel $\Theta_{theor.}$ gestrichelt eingetragen.

b) Den Vergleich der experimentell gefundenen mit der theoretisch berechneten Asymmetrie A zeigt Tabelle 2. Bis auf die kleine Unstimmigkeit beim Brom (50 und 40 kV) ist qualitative Übereinstimmung überall vorhanden: mit zunehmender Strahlenhärte und abnehmendem Atomgewicht wächst die Asymmetrie der K-Emission. Dagegen zeigt Versuch 11 die Umkehrung dieser Verhältnisse beim Überschreiten der K-Absorptionskante: die Asymmetrie in Jod bei 25 kV ist größer sowohl als die in Jod bei 40 kV als auch in Brom bei 25 kV. Gerade diese Unregelmäßigkeit dürfte einen deutlichen Hinweis darstellen auf die ausschlaggebende Bedeutung, welche die Austrittsarbeit für die Größe der Asymmetrie hat. Was die numerische Übereinstimmung betrifft, so ist diese kaum schlechter als zu erwarten. Daß alle A, welche theoretisch größer als zwei herauskommen, wesentlich zu klein gemessen wurden, kann wohl auf die immer noch nicht ganz ausgeschaltete Zerstreuung und die Inhomogenität der Röntgenstrahlen zurückgeführt werden; es ist

[1]) L = Emission.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6
Versuch Nr.	Strahler	$kV_{eff.}$	$A_{exp.}$	$A_{theor.}$	Berechnet mit Absorptionskante
6	J	60	1,67	1,66	K
10	J	40	1,57	1,42	K
11	J	25	1,73	1,78	L_{III} [1])
12	Br	60	1,88	2,38	K
13	Br	50	1,74	2,05	K
14	Br	40	1,84	1,78	K
15	Br	25	1,62	1,37	K
16	Cl	60	2,31	∞	K

nämlich zu erwarten, daß diese Umstände gerade die großen Asymmetrien besonders stark beeinflussen werden. Der einzige Fall, wo theoretisch die ganze Photoemission in den vorderen Halbraum gerichtet sein müßte, wenn die Röntgenstrahlen wirklich homogen wären, ist in Versuch 16 gegeben; doch geben auch hier schon die weicheren Anteile des Strahlengemisches eine endliche Asymmetrie. Unter diesen Umständen ist es schon recht befriedigend, daß dieser Versuch weitaus die stärkste Asymmetrie gegeben hat; diese ist übrigens auch die stärkste, welche bisher überhaupt bei Röntgenstrahlen beobachtet wurde. Daß andererseits Versuch 15 einen etwas zu hohen Wert gegeben hat, läßt sich zwanglos daraus erklären, daß die K-Elektronen von Brom bei 25 kV schon verhältnismäßig viel langsamer sind als die L-Elektronen (nämlich um rund 12 kV), und daher im Glimmerfenster des Zählers sehr viel stärker absorbiert werden, mit anderen Worten, es macht sich schon die Nähe der K-Absorptionskante bemerkbar, ähnlich wie beim Jod.

Auch in den Luftversuchen war die Abnahme der Asymmetrie mit abnehmender Röhrenspannung angedeutet, wie in II, Ziffer 5 bereits erwähnt.

c) Um die theoretische Verteilungsbreite mit der experimentell gefundenen zu vergleichen, sind die K- und L-Grenzen der Verteilung nach Gl. (7) ausgerechnet und in die experimentellen Verteilungskurven (II, Fig. 6) eingetragen. Scheidet man wieder die Luftversuche aus, bei welchen die Zerstreuung eine viel größere Rolle spielte als bei den übrigen Versuchen, so geben die K-Grenzen ungefähr die wirkliche Ausbreitung des Kurvenbildes wieder; nur bei Versuch 11 treten die L-Grenzen an

[1]) Bezeichnung nach Bohr und Coster.

ihre Stelle, da hier die K-Emission ausfällt. Daß die experimentellen Verteilungskurven etwas über diese Grenzen hinaustreten, erklärt sich zwanglos aus der Inhomogenität der Röntgenstrahlen, der Ablenkung der Photoelektronen durch das Mutteratom (oben Ziffer 5), der Zerstreuung im Gas und der großen Winkelöffnung des Zählers und des Spaltes; alle diese Umstände wirken im Sinne einer Verwischung der Grenzen. Besonders bei Versuch 11 ist diese stark, aber wir haben auch gesehen, daß bei der L-Emission weit weniger definierte Verhältnisse vorliegen: die Eigengeschwindigkeiten der L-Elektronen im Atom schwanken beträchtlich um den der Berechnung zugrunde gelegten Mittelwert. Es ist auch kaum zu erwarten, daß die Verteilungsgrenzen sich als deutliche Maxima zu erkennen geben; immerhin schienen sich zuweilen Andeutungen derselben zu finden, z. B. zeigte sich bei Versuch 11 die Einsenkung der Kurve bei 75° in allen vier aufeinanderfolgenden Einzelversuchen, deren jeder etwa 500 gezählte Elektronen umfaßte.

In diesem Zusammenhang ist eine kürzlich von F. Bubb[1]) gemachte Beoabchtung von Interesse. Bubb fand, daß bei Benutzung von polarisierten Röntgenstrahlen die von ihm nach der Wilson-Methode beobachteten 156 Photoelektronen vorzugsweise unter dem Azimut des elektrischen Vektors ausgesandt wurden; die Verteilungsbreite um dieses mittlere Azimut ist von der gleichen Größenordnung wie die hier gefundenen longitudinalen Verteilungsbreiten. Eine unmittelbare Deutung dieser Erscheinung kann auf Grund der hier dargelegten Anschauungen nicht gegeben werden, da ja die Erscheinungen der Polarisation der Lichtquantenvorstellung bisher überhaupt nicht zugänglich sind. Man müßte im Sinne unserer Theorie wohl schließen, daß durch die Polarisation eine weitere, azimutale Auswahl der Atomorientierungen stattfindet, welche zur Photoemission prädestinieren.

Schluß. Auf den in Ziffer 1 formulierten vier einfachen Annahmen fußend, gelangt man zwangsläufig zu einer detaillierten Theorie des Photoeffektes. Die charakteristischen Züge derselben, welche mit den beschriebenen Versuchen im Einklang zu sein scheinen, sind folgende: Der mittlere Emissionswinkel wird im wesentlichen durch die Wellenlänge der Strahlung bestimmt und ist umso kleiner, je härter die Strahlung. Die Verteilungsbreite hängt ab von dem Verhältnis der einfallenden Wellenlänge zur nächstgrößeren Absorptionswellenlänge des Strahlers; je mehr dies Verhältnis sich der 1 nähert, umso breiter ist die Ver-

[1]) F. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1924.

teilung. Für die Asymmetrie, welche sowohl durch den mittleren Emissionswinkel als auch die Verteilungsbreite bestimmt ist, ergibt sich ein Ausdruck, welcher die Abhängigkeit von der Strahlenhärte und vom Atomgewicht des Strahlers qualitativ und in einem gewissen Bereich auch quantitativ richtig wiedergibt. Diese Betrachtungen knüpfen an frühere des Verfassers an, welche hier nur so weit fortgebildet wurden, als es für den Vergleich mit den Versuchen nötig war. Die strenge Durchführung der hier skizzierten Gedankengänge wird wahrscheinlich zu erheblich komplizierteren Formeln führen. Eine exakte Nachprüfung derselben wird aber auch erst möglich sein, wenn es gelingt, die Versuche unter noch saubereren Bedingungen (besonders mit homogenen Röntgenstrahlen) durchzuführen. Als besonders schwerwiegendes Argument wäre es wohl anzusehen, wenn es gelänge, die paarweisen Häufigkeitsmaxima bei den Verteilungsgrenzen (Fig. 2) mit Sicherheit nachzuweisen. Soweit ich übersehe, kann nur das Experiment entscheiden, ob die hier gemachten Grundannahmen zutreffen; jedenfalls scheinen diese aber vor anderen möglichen das voraus zu haben, daß sie die einfachsten sind, welche mit den bisherigen Versuchen in Einklang zu bringen sind.

Ein Mangel dieser Betrachtungen besteht darin, daß sie über die totale Intensität der Photoemission keinen Aufschluß geben; hier kann vielleicht eine Betrachtungsweise wie die kürzlich von Kramers[1]) angewendete ergänzend eingreifen.

Charlottenburg, 23. Mai 1924.

---

[1]) Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

Über die Wärmewirkung kathodischer Gehäuseströme in Quecksilberentladungen.

Von **W. Schottky** in Rostock und **J. von Issendorff** in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1924.)

Die Frage, ob es sich um Ionen- oder Elektronenströme handelt, wird durch Energiemessungen an einer zylindrischen von der Entladung durchströmten Sonde geprüft. Die Entscheidung fällt eindeutig zugunsten der Ionentheorie. Nebenergebnisse sind: die Feststellung Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Entladung, die Auffindung der energetischen Auswirkungen einer Elektroneneintrittsarbeit, optische Beobachtungen über Elektronenverarmungsbereiche in der Nähe der Wand, Bestätigung eines Sondenmeßfehlers von mehreren Volt in Hg-Entladungen.

Legt man an eine Metallelektrode, die mit dem mittleren Teil einer Quecksilberdampfentladung kommuniziert, ein gegen den angrenzenden Teil der Entladung negatives Potential, so beobachtet man [1]) einen ausgeprägten Sättigungsstrom, der, falls nicht Zündung auftritt, über

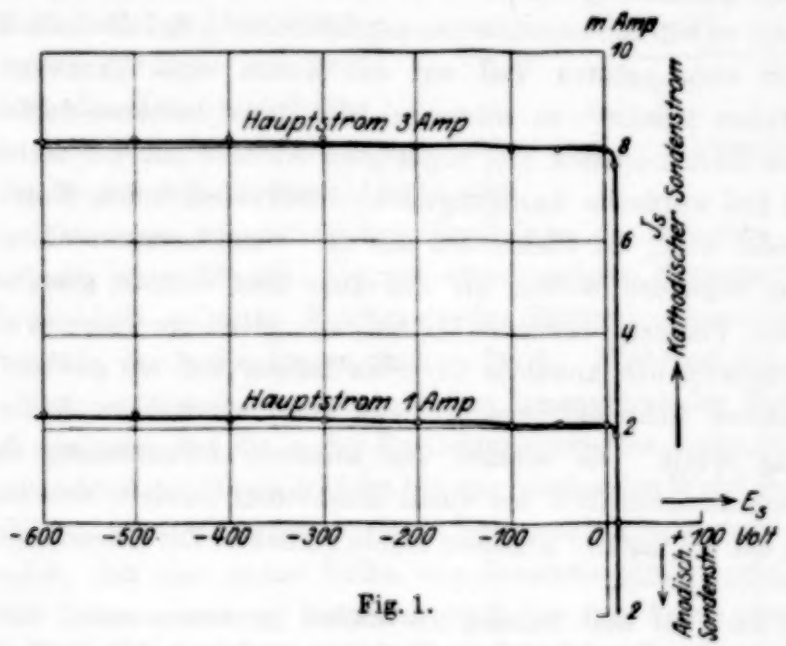


Fig. 1.

Hunderte von Volt nahezu konstant bleibt (Fig. 1). Die Deutung dieses merkwürdigen und einfachen Phänomens ist bereits der Gegen-

[1]) Schenkel und Schottky, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns **2**, 252—274, 1922.

stand einer Diskussion gewesen. Während der eine von uns [1]) gemeinsam mit Herrn M. Schenkel die Ansicht vertrat, daß es sich um einen Entladungsvorgang handeln müsse, der nicht durch das angelegte Nebenfeld erzeugt werde, sondern durch einen nur von der Hauptentladung abhängigen, geordneten und unmittelbar an der Nebenelektrode wirksamen Vorgang [1]), insbesondere eine lichtelektrische Auslösung von Elektronen durch die ultraviolette Strahlung der Hauptentladung, sprachen sich die Herren Dällenbach und Jahn [2]) für eine Deutung aus, die jenen Strom als einen von der Nebenelektrode aus der Hauptentladung herausgezogenen Strom positiver Ionen auffaßt, wobei allerdings sowohl die Größenordnung wie der strenge Sättigungscharakter der beobachteten Ströme einigermaßen unverständlich blieb. Die lichtelektrische Deutung machte dagegen den Sättigungscharakter des Stromes (gleich der sekundlich ausgelösten Zahl lichtelektrischer Elektronen) weit besser verständlich; andererseits schienen die Ausbeuten im Verhältnis zu allen bisher bekannten so groß zu sein, daß mindestens noch besondere, früher noch nicht realisierte Bedingungen angenommen werden mußten. Solche Bedingungen glaubte der eine von uns in dem hier vorhandenen direkten Kontakt eines teilweise im angeregten Zustand befindlichen Dampfes mit der beeinflußten Elektrode zu sehen; es wurde versuchsweise angenommen [3]), daß die hohe Elektronenausbeute zum größten Teil auf das Konto eines „konvektiven lichtelektrischen Effekts" zu setzen sei, der darin bestehen sollte, daß beim direkten Zusammenstoß von angeregten Atomen mit der Metallwand die hierbei frei werdende Anregungsenergie mit einem hohen Nutzeffekt dazu verwendet wird, um Elektronen aus der Wand herauszuschlagen.

Im folgenden wollen wir nun kurz über weitere, gemeinsam unternommene Versuche berichten [4]), die, wie gleich vorausgeschickt sei, die Unhaltbarkeit der Annahme dargetan haben, daß ein gewöhnlicher oder konvektiver lichtelektrischer Effekt eine wesentliche Rolle bei dem Vorgang spielt. Es scheint uns nunmehr festzustehen, daß es sich praktisch ausschließlich um einen Ionenstrom handelt, der aus der Entladung auf die negativ geladene Sonde zufließt. Zur Theorie eines solchen

---

[1]) Auch die neue Deutung des Effekts (s. weiter unten) läßt eine Darstellung zu, die diesen Schluß als berechtigt erscheinen läßt, wenn auch in ganz anderem Sinne als nach unserer früheren Auffassung.

[2]) Phys. ZS. **24**, 265—269, 1923.

[3]) Ebenda, S. 350, 1923.

[4]) Die Versuche wurden durchweg im Gleichrichterlaboratorium des Prüf- und Versuchsfeldes im Dynamowerk der Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. ausgeführt.

Vorganges sind inzwischen durch verschiedene Arbeiten I. Langmuirs[1]) wertvolle Überlegungen und Berechnungen beigebracht worden, die unter gewissen vereinfachenden Annahmen den Sättigungscharakter und auch die Absolutgröße der beobachteten Sonden- und Gehäuseströme verständlich erscheinen lassen.

Langmuir diskutiert hierbei vor allem die Vorgänge in unmittelbarer Nähe der betreffenden Nebenelektrode, die er nach der rein unipolaren Raumladungstheorie behandelt (Childscher Entladungstypus). Diese Vorgänge erstrecken sich bei gewöhnlichen Stromdichten nur einige hundertstel Millimeter in die Entladung hinein, werden aber bei 10- bis 100fach kleineren Stromdichten entsprechend ausgedehnter. In der Tat gelang es uns durch die in Fig. 2 dargestellte Sondenform das Childsche Gebiet bei schwachen Hauptentladungen als ziemlich scharf abgegrenzten Dunkelraum sichtbar zu machen, dessen Länge sehr schön die nach Langmuirs Theorie geforderte Abhängigkeit von Stromdichte und Sondenpotential zeigt und nur durchweg um etwa 30 Proz. zu groß beobachtet wurde. Der Dunkelraum ist auch an der isolierten Sonde wahrnehmbar und verschwindet erst, wenn die Sonde zur selbständigen Anode wird.

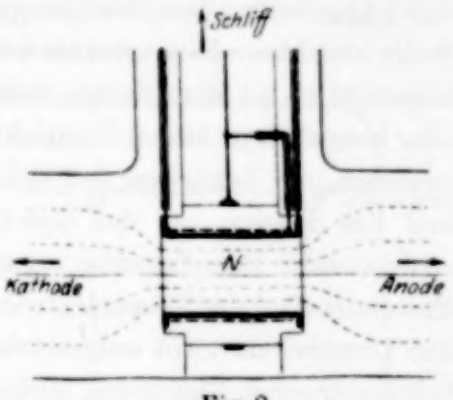


Fig. 2.

Wir selbst waren schon vor dem Erscheinen der Arbeiten Langmuirs im Besitz einer Theorie, die von etwas anderen Voraussetzungen ausgehend, ebenfalls zu einer Erklärung des Sättigungscharakters und der Absolutgröße der beobachteten Ströme führt. Während die Langmuirsche Theorie, soweit sie sich mit dem Innengebiet der Entladung beschäftigt, annimmt, daß die in der Entladung erzeugten Ionen praktisch ohne Zusammenstoß mit Gasmolekülen bis zur Sonde oder Wand gelangen, haben wir den — unter den uns bekannten Bedingungen stets gegebenen — Fall behandelt, daß eine ganze Reihe von Zusammenstößen erfolgt, ehe ein positives Ion von seinem Entstehungsort bis zur Wand oder Sonde gelangt. Wir sind so zu einer „Diffusionstheorie der quasineutralen Gasentladungen" gelangt, in der außer den mittleren ungeordneten Geschwindigkeiten der positiven und negativen Teilchen auch ihre Beweglich-

[1]) I. Langmuir, Science 58, 290—291, 1923; Gen. El. Rev. 1923, S. 731—735; Journ. Frankl. Inst. 1923, S. 751—762.

keiten auftreten, und die, indem sie den Entstehungsmechanismus der geladenen Teilchen in ihre Gleichungen einbezieht, zu einer Bestimmung der longitudinalen und seitlichen Strom- und Potentialverteilung, insbesondere in zylindrischen Entladungsröhren führt. Übrigens zeigt sich, daß unter Zugrundelegung derselben Prinzipien auch in dem von Langmuir behandelten Fall der „ungehemmten Streuung", innere Felder resultieren, die die Menge der zur Wand gelangenden Ionen wesentlich beeinflussen müssen.

Diese Betrachtungen sind in einer gleichzeitig in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Abhandlung vorläufig zusammengefaßt[1]). Ebenso werden wir über Versuche, den anodischen und kathodischen Gehäusestrom durch Quecksilberdampfströmungen willkürlich zu beeinflussen, an anderer Stelle berichten. Hier möchten wir zu diesen letztgenannten Versuchen, die ursprünglich zu dem Zweck unternommen waren, den (im gewöhnlichen oder konvektiven Sinne) lichtelektrischen Charakter der Erscheinung nachzuweisen, nur bemerken, daß sich da in der Tat eine auffallende Abhängigkeit des Effekts von der Geschwindigkeit des auf die Nebenelektrode zuströmenden Dampfstrahles ergab, jedoch kein deutliches Zeichen für einen Materialeinfluß der Nebenelektrode; und ebenso wenig gelang es, auf einer dem Dampfstrahl nicht ausgesetzten weiteren Elektrode, die hypothetischen lichtelektrischen Elektronen niederzuschlagen[2]). Wir wandten uns deshalb einem anderen einfachen Versuch zu, der zu einer bündigen Aufklärung der Verhältnisse besonders geeignet schien, und über den aus eben diesem Grunde auch hier zuerst berichtet werden soll[3]).

Energiemessungen an der Nebenelektrode. Von dem Gedanken ausgehend, daß die Erwärmung der Nebenelektrode ganz verschieden ausfallen muß, je nachdem ob positive Ionen auf die Nebenelektrode zufliegen oder ausgelöste Elektronen in den umgebenden Dampf hineingeschossen werden, haben wir uns eine Versuchsanordnung gebaut, die, durch Vergleich mit einer künstlichen Zusatzheizung, die von der Nebenelektrode aufgenommene Energie direkt in Watt zu messen ge-

[1]) Eine erste kurze Mitteilung ist inzwischen in den Naturwissenschaften (Heft vom 18. Juli 1924) erschienen.

[2]) Der Versuch, einen bekannten Effekt durch die Annahme einer konvektiven lichtelektrischen Anregung zu deuten, ist damit als gescheitert anzusehen. Gleichwohl könnte sich der Effekt in einer niederen Größenordnung, z. B. der des gewöhnlichen lichtelektrischen Effekts, auffinden lassen. Ihres wissenschaftlichen Interesses halber soll diese Frage weiter untersucht werden.

[3]) Wir geben hier nur eine kurze Beschreibung. Eine ausführliche Arbeit des einen von uns (J. v. Issendorff) wird demnächst in den Wiss. Veröff. des Siemens-Konzerns erscheinen.

stattet. Die Nebenelektrode war hierbei als Eisenzylinder N ausgebildet (Fig. 2), der in den Anodenarm eines Glasgleichrichters eingefügt war und, da der Zwischenraum zwischen Zylinder und Glaswand durch Glimmer abgeschirmt war, zugleich eine kleine Einschnürung für den Lichtbogen darstellte[1]). An der Außenseite war dieser Zylinder mit einer elektrisch isolierten Heizspirale bewickelt, die ihrerseits nach außen weitgehend wärmeisoliert war; ein Thermoelement gestattete eine hinlänglich genaue Temperaturmessung. (Eine genauere Beschreibung der Versuchsanordnung wird in der ausführlichen Veröffentlichung folgen.)

Bei einem Hauptstrom von 2 Amp. wurde eine Charakteristik des zur Nebenelektrode N fließenden Stromes aufgenommen, die in ihrem kathodischen Teil vollständig den bekannten Sättigungscharakter der Fig. 1 zeigt und bei + 12,2 Volt gegen Kathode durch Null hindurchgeht (Fig. 3). Die Energiemessung ergab folgendes: Bei elektrischer Isolation (Nebenstrom Null, Potential + 12,2 Volt gegen Kathode) zeigte der Metallzylinder N nach Einschalten des Hauptstromes von 2 Amp. und Erreichung des stationären Zustandes eine gewisse Temperaturerhöhung[2]). Wurde nun an N eine variable Spannung $-E$ gegen Kathode gelegt, so ergab sich im stationären Zustand eine weitere Erwärmung, die eine bestimmte weitere Energiezufuhr an dem Metallzylinder anzeigte. Der Betrag dieser Energiezufuhr wurde durch

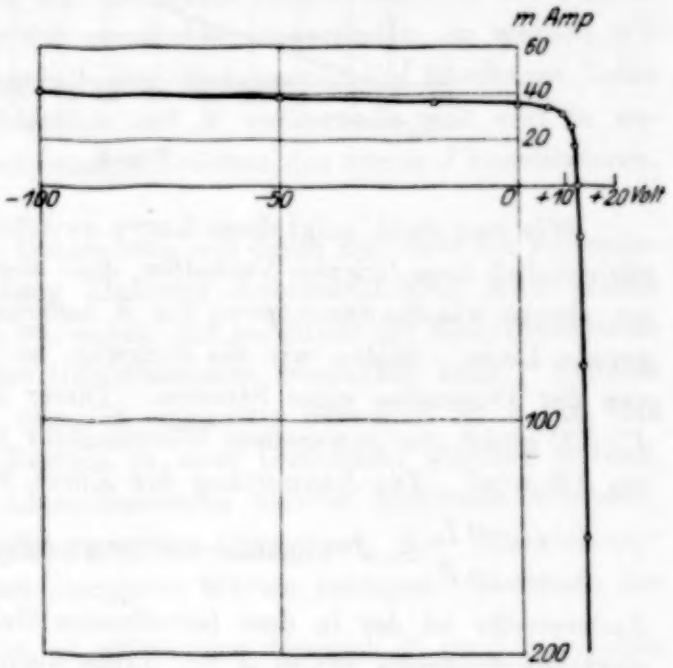


Fig. 3.

[1]) Es wurde dadurch eine Verstärkung des zu messenden Effekts erreicht.

[2]) Um nach Wiederausschalten des Hauptstromes durch künstliche Heizung dieselbe Temperatur zu erreichen, mußten 3,98 Watt zugeführt werden. Dieser Betrag mag die Größenordnung der von dem Hauptstrom an den isolierten Metallzylinder abgegebenen Energie wiedergeben, doch sind hier wegen der Veränderung des Dampfdruckes und der Veränderung der Temperatur der Umgebung keine genauen Schlüsse möglich.

die Heizenergie gemessen, die dem Zylinder nach elektrischer Isolation durch die Heizspirale zugeführt werden mußte, um die Temperatur auf den jeweils gemessenen Betrag zu bringen. Da der Wärmekontakt zwischen Heizspirale und Zylinder größenordnungsmäßig besser war als zwischen Heizspirale und äußerer Umgebung des Zylinders, konnte diese Messung als genügend einwandfrei gelten. Ihr Ergebnis ist in Fig. 4 schematisch in Kurvenform dargestellt, als Abszisse die angelegte Spannung gegen Kathode, als Ordinate die entsprechende Heizenergie in Watt.

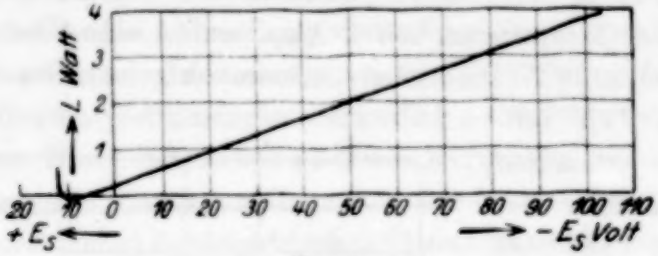


Fig. 4.

Wie man sieht, zeigt diese Kurve zwischen + 15 und etwa — 1 Volt ein ziemlich kompliziertes Verhalten, dann aber ein überaus einfaches: sie ist, ebenso wie die Stromkurve Fig. 3, innerhalb der Meßgenauigkeit eine gerade Linie. Bilden wir die Steigung, so erhalten wir eine Größe J' von der Dimension eines Stromes. Dieser Strom ist so definiert, daß $J' \cdot dE$ gleich der gemessenen Wärmezufuhr bei Erhöhung der Spannung um dE wird. Die Auswertung der Kurve Fig. 4 ergibt nun:

$$\frac{dL}{dE} = J' \text{ konstant} = 0{,}041 \text{ Amp.} \pm 0{,}004 \text{ Amp.}$$

Andererseits ist der in dem betreffenden Gebiet gemessene, zur Nebenelektrode fließende Strom $J = 0{,}038$ Amp., also innerhalb der Meßgenauigkeit:

$$J' = J.$$

Diese Übereinstimmung sagt aus, daß der gemessene Nebenstrom J die Eigenschaft besitzen muß, von einem gewissen angelegten negativen Potential an, die ganze durch weitere Erhöhung der negativen Spannung ihm zugeführte Energie an der Nebenelektrode selbst oder in ihrer unmittelbaren Umgebung in Gestalt von Wärme abzugeben. Das ist aber nur möglich, wenn — in Übereinstimmung mit den Langmuirschen Rechnungen — von einer gewissen Spannung an der ganze Potentialfall (Kathodenfall) auf einer Strecke liegt, die klein ist gegen die Abmessungen der Nebenelektrode, und wenn andererseits die Energie, die die Ladungsträger beim Durchlaufen dieses Potentialfalles erreicht haben, innerhalb

einer Schicht abgegeben wird, deren Dicke ebenfalls klein ist gegen die Abmessungen der benutzten Nebenelektrode. Mindestens die zweite dieser Bedingungen wäre aber nicht erfüllt, wenn der Strom von Elektronen getragen würde, die an der Nebenelektrode entstehen; wir haben mit Drucken von etwa 50 μ und Temperaturen von etwa 200° C zu rechnen, so daß sich die freie Weglänge der Hg-Atome zu 1,4 mm [1]) und die der langsamen Elektronen demnach zu etwa 1 cm berechnen würde. Da schnelle Elektronen überdies erst nach einem Vielfachen ihrer gaskinetischen Weglänge ihre ganze Energie abgegeben haben, so kann es als ausgeschlossen gelten, daß die von ihnen erzeugte Wärme ausschließlich der sie aussendenden Elektrode N zugute kommen würde, und wenn sich bei dem Spannungszuwachs dE die ganze Stromwärme in der Zusatzwärme der Nebenelektrode $dL = J' dE$ wiederfindet, so werden wir schließen müssen, daß, innerhalb der Meßgenauigkeit, überhaupt keine Elektronen, sondern ausschließlich auf N zufliegende und erst in unmittelbarer Nähe von N beschleunigte Teilchen den Strom J konstituieren, also positive Ionen.

Die Genauigkeit dieser Behauptung soll durch Variation der Versuchsbedingungen und Verwendung kleinerer Nebenelektroden noch erhöht werden. Vorläufig können wir sagen, daß jedenfalls der Elektronenstrom nicht mehr als 20 Proz. des Gesamtstromes ausmachen kann. Nehmen wir nämlich — was noch ziemlich ungünstig berechnet ist — an, daß die Elektronen ihre ganze Energie in einer Gasschicht abgeben würden, die ungefähr die doppelte Lineardimension unserer Elektrode N besitzt, so würde, nach Wärmeleitungsgesetzen berechnet, die „Rückwärme" etwa 50 Proz. der gesamten erzeugten Wärme betragen. Bestände der Strom völlig aus Elektronen, so würde sich demnach $J' = \frac{1}{2} J$ ergeben müssen, bestände er zu α Proz. aus Elektronen, so müßte sein:

$$J' = \left(\frac{100 - \alpha}{100} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha}{100}\right) J = \frac{100 - \frac{\alpha}{2}}{100} J.$$

Da nun $\frac{J' - J}{J}$ weniger als 10 Proz. beträgt [2]), so muß $\alpha < 20$ Proz. sein, wahrscheinlich noch bedeutend kleiner.

[1]) Nach Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 260, 1922.

[2]) Die beobachtete Abweichung liegt übrigens in dem Sinne, daß man negative α-Werte errechnen würde, ist also keineswegs durch einen Elektronenanteil des Nebenstromes zu erklären.

Damit scheint uns nun in der Tat die Ionentheorie bündig bewiesen, die Annahme einer Kathodenstrahlaussendung widerlegt zu sein, und zwar nicht nur die Annahme einer primären Entstehung des Stromes J durch irgendwie ausgelöste Kathodenstrahlen, sondern ebenso, in dem von uns untersuchten Bereich, die z. B. von Dällenbach und Jahn noch für wesentlich gehaltene Hilfsannahme, daß außer den auf die Nebenelektrode zufliegenden Ionen noch sekundäre, nach Art der Glimmentladung durch die Ionen ausgelöste Kathodenstrahlen einen wesentlichen Beitrag zu dem gemessenen Strom liefern. Möglich, daß das bei leichteren Gasen in dem untersuchten Potentialgebiet der Fall sein würde; möglich, sogar wahrscheinlich, daß auch bei Hg-Ionen die weitere Erhöhung der Geschwindigkeit der betreffenden Ionen schließlich zum Herausschlagen von Elektronen führen würde, und daß energetische Messungen diese Frage, und damit auch die Gründe des von den genannten Autoren bei höheren Spannungen bemerkten Stromanstiegs zu klären gestatten würden. Im Bereich der kleinen Geschwindigkeiten existiert jedoch ein solcher Effekt offenbar nicht mit nennenswerter Ausbeute [1]).

Die Diskussion des merkwürdigen Kurventeils zwischen + 15 und — 1 Volt, die in Verbindung mit einer logarithmischen Auswertung von Aufladungskurven zu der notwendigen Annahme einer als Wärme frei werdenden Elektronen-Eintrittsarbeit geführt hat, möchten wir der ausführlichen Arbeit vorbehalten. Es sei nur darauf hingewiesen, daß wir es hier anscheinend mit einer Umkehrung des an Glühkathoden durch Elektronenemission hervorgerufenen Abkühlungseffekts zu tun haben. Die Kenntnis der Elektronen-Eintrittsarbeit, die wir für Eisen und Nickel zu 4 bis 5 Volt fanden, ist von besonderer Wichtigkeit für diejenigen Untersuchungen [2]), die sich mit der Aufstellung einer Wärmebilanz für Anoden in Gasentladungsröhren befassen. Wegen Nichtberücksichtigung der Eintrittsarbeit ist deshalb zum Teil eine überraschend hohe Erwärmung der Anoden gemessen worden oder aber es ist der Trugschluß entstanden, daß der mittels Sonde gemessene Anodenfall der wahre ist, während er in Quecksilberdampfentladungen tatsächlich viel geringer ist, d. h. von der Größenordnung von 1 Volt. Zu diesem Ergebnis kommt auch Lang-

[1]) I. Langmuir, der auf anderem Wege zu demselben Schluß kommt, zieht zur Stütze dieses Ergebnisses noch Messungen mit Cäsiumionen heran. Gen. El. Rev. **26**, 731, 1923.

[2]) Hodgson, Phil. Mag. **25**, 453, 1913; **27**, 189, 1914. L. Peters, ZS. f. Phys. **4**, 432, 1921. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **13**, 378, 1923.

muir[1]), der gleichzeitig mit uns logarithmische Auswertungen von Sonden-Aufladungskurven angestellt hat im Sinne einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Hg-Dampf. Die aufgestellte Behauptung[2]), daß eine Sonde nicht das wahre Potential des von ihr berührten Lichtbogenteils angibt, sondern im Quecksilberdampf ein um rund 5 Volt niedrigeres, wird hier von neuem gestützt erstens durch das Vorhandensein einer Elektronen-Eintrittsarbeit in Verbindung mit den von Günther-Schulze[3]) angestellten Messungen der Anodentemperatur und zweitens durch das Verschwinden des Ionenfallraums (Dunkelraums) an der zylindrischen Sonde bei einem Potential, das um rund 5 Volt höher liegt als das Potential der isolierten Sonde. Hierbei liegen die normalen Dampfdichte- und Stromdichteverhältnisse der technischen Gleichrichter zugrunde. Eine entsprechende Eintrittsarbeit positiver Ionen, die bei der Neutralisation derselben an einer Metallwand frei werden müßte, konnten wir mit unserer Versuchsanordnung nicht direkt ermitteln; indirekt ergibt sie sich jedoch aus der Beziehung:

$$\Phi^+ + \Phi^- = \text{Ionisierungsarbeit} + \text{neutrale Verdampfungswärme}^4),$$

wo Φ^+ und Φ^- die entsprechenden Eintrittsarbeiten, gemessen in Volt, bedeuten. Die Kenntnis von Φ^+ ist wiederum zur Aufstellung einer Energiebilanz für die Kathode einer Gasentladung unerläßlich.

Zusammenfassung.

1. Die von dem kathodischen Nebenstrom an einer Nebenelektrode bei verschiedenen Potentialen derselben erzeugte Wärme wurde durch Vergleich mit der Erwärmung durch eine Heizspule in energetischem Maß gemessen.

2. Für Potentiale, die negativ gegen das Kathodenpotential sind, zeigt die Leistung bei merklich konstantem Nebenstrom einen fast geradlinigen Verlauf mit der Spannung. Aus der Neigung der Kurve wird geschlossen, daß in diesem Gebiet jede weitere Spannungserniedrigung der Nebenelektrode den vollen Leistungsbetrag $J \cdot \Delta E$ zuführt. Es muß also erstens dieser Spannungsabfall in unmittelbarer Nähe der Nebenelektrode liegen, und zweitens kann der Nebenstrom innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa 20 Proz.) nur aus auf die Nebenelektrode zufliegenden (positiven) Teilchen bestehen, da von den von der Nebenelektrode aus-

[1]) I. Langmuir, Journ. Frankl. Inst. 1923, S. 751.
[2]) Schenkel und Schottky, loc. cit. S. 272.
[3]) ZS. f. Phys. **13**, 378, 1923.
[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 531, 1919; Ann. d. Phys. **62**, 143, 1920.

gehenden Elektronen nur ein Teil der Anodenfallenergie als Rückwärme an die Nebenelektrode fließen würde. Eine sekundäre Auslösung von Kathodenstrahlen kommt in dem untersuchten Gebiet nach unseren Beobachtungen nicht in Frage.

3. Das Fallgebiet der Ionen zur negativ geladenen Sonde prägt sich bei genügend geringen Stromdichten als deutlicher Dunkelraum aus, der erst dann verschwindet, wenn die Sonde zur selbständigen Anode wird.

4. Bei der Absorption von Elektronen an der Sondenoberfläche wird ein als „Eintrittsarbeit" bezeichneter Energiebetrag thermisch frei, der bei Eisen und Nickel einem Potentialfall von 4 bis 5 Volt entspricht.

5. Die schon früher aufgestellte Behauptung, daß Potentialmessungen mittels einer Sonde im Quecksilberlichtbogen um mehrere Volt zu niedrig ausfallen, erhält zwei wichtige Stützen.

Über die Existenz des Lichtbogens bei nicht glühender Kathode.

Von **Helge Stolt** in Upsala.

(Eingegangen am 21. Juni 1924.)

Zwischen einer feststehenden Anode und einer durch Rotation stark gekühlten Messing- oder noch besser Kupferkathode ist die Erzeugung eines Lichtbogens gelungen. Es ist auch wahrscheinlich gemacht, daß ein Lichtbogen ohne weißglühende Kathode möglich ist, was mit den geläufigen Theorien der Bogenentladung nicht im Einklang steht.

Alle Forscher, die mit Hilfe der Ionentheorie die elektrischen Vorgänge im Lichtbogen zu erklären versucht haben, rechnen damit, daß die negative Elektrode eine sehr hohe Temperatur hat. Wenn man, wie unter anderen Stark[1]) Thomson[2]) und Compton[3]), die primären Elektronen als glühelektrische ansieht, ist eine hohe Temperatur (T) notwendig, um nach der Richardsonschen Formel $i = a T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}$ (i = Stromdichte, a und b Konstante) eine hinreichende Anzahl von Elektronen zu erzeugen, und auch jene Forscher, die wie Child[4]) und Bräuer[5]) behaupten, daß der weitaus größte Teil der Elektronen durch die Stöße der positiven Ionen ausgelöst wird, rechnen mit einer hohen Temperatur, welche die Auslösungsenergie der Elektronen erniedrigen soll.

Daß eine weißglühende Kathode eine notwendige Bedingung für die Bogenentladung ist, wird nach Hagenbach[6]) durch Versuche von Fleming[7]) und von Stark und Cassuto[8]) gezeigt. Im folgenden werde ich aber an Hand einiger Versuchsergebnisse wahrscheinlich machen, daß auch mit einer nicht glühenden Kathode ein Lichtbogen bestehen kann.

Von Nicol[9]) wurde ein Versuch mit Lichtbogen zwischen gekühlten Elektroden, dem man nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt hat, aus-

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **12**, 673, 1903.
[2]) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. London 1903.
[3]) K. T. Compton, Phys. Rev. (2) **21**, 266, 1923.
[4]) C. D. Child, Phys. Rev. **32**, 492, 1911.
[5]) E. Bräuer, Ann. d. Phys. (4) **60**, 95, 1919.
[6]) A. Hagenbach, Handb. d. Radiologie IV, 2; 85, 1924.
[7]) J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. London (A) **47**, 118, 1890.
[8]) J. Stark und L. Cassuto, Phys. ZS. **5**, 264, 1904.
[9]) J. Nicol, Proc. Roy. Soc. London (A) **82**, 29, 1909.

geführt. Er zeigte, daß man zwischen Ringelektroden aus Kupfer einen rotierenden Bogen mit 200 bis 1100 cm/sec linearer Geschwindigkeit der Ansatzfläche des Bogens erhielt, wenn dieser sich in einem radialen Magnetfeld befand. Zwischen anderen als Kupferelektroden gelang es aber Nicol nicht, einen rotierenden Bogen zu erhalten.

Bei einem näheren Studium des rotierenden Bogens habe ich[1]) auch zwischen anderen als Kupferelektroden einen solchen Bogen erzeugen können. Eine notwendige Bedingung für seine Erzeugung scheint es aber zu sein, daß die Kathodenfläche gut poliert ist, da sonst der Bogen auslöscht, stehen bleibt, oder in eine sehr langsam rotierende Form übergeht, die hier wegen der anscheinend hohen Temperatur der Ansatzfläche kein Interesse hat. Im Gegensatz zur Kathode haben kleine Unebenheiten an der Anode keine ähnliche Wirkung. Es gelang ohne größere Schwierigkeiten, einen schnell rotierenden Bogen zu erzeugen, wenn die Kathode aus Kupfer, Silber oder Gold bestand. Ein negatives Resultat erhielt ich mit Aluminiumkathoden, da an der Elektrodenfläche schon nach einigen Umläufen des Bogens durch Zerspritzen der Elektroden Unebenheiten entstanden, die eine weitere Rotation verhinderten, weil der Bogen stecken blieb und ausging. Auch bei Kohle erhält man wegen nicht hinreichender Ebenheit der Kathodenfläche keinen schnellrotierenden Bogen.

Wenn man von einer als Anode verwendeten Kohlenelektrode absieht, wo durch das kleine Leitvermögen der Kohle hohe Temperatur verursacht wird, scheinen beim rotierenden Bogen die Elektroden keine höhere Temperatur zu haben. An den photographischen Aufnahmen, die man zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit macht, beobachtet man $^1/_{500}$ Sekunde, nachdem der Bogen vorbeigegangen ist, keine weder von der Kathodenfläche noch von der Anodenfläche verursachte photographische Einwirkung, auch dann nicht, wenn die Stromstärke etwa 10 Amp. beträgt. Bei niedrigen Stromstärken kann man unmittelbar nach Erlöschen des Bogens die Elektroden mit dem Finger berühren, bei höheren ist zwar dies nicht möglich, die Temperatur scheint aber etwa 200° nicht zu erreichen.

Stark und Cassuto war es nicht gelungen, zwischen einer feststehenden Anode aus Kohle und einer rotierenden Messingkathode einen Lichtbogen zu erhalten. Sie sind der Ansicht, daß es unmöglich ist, einen Bogen zu erzeugen, wenn sich die kathodische Strombasis von einer Stelle hoher Temperatur nach einer solchen niedriger Temperatur bewegen

[1]) H. Stolt, Ann. d. Phys. (4) **74**, 80, 1924.

muß, und daß überhaupt ein Lichtbogen ohne hohe Temperatur der Kathode nicht möglich ist.

Die Resultate beim rotierenden Bogen führten mich indessen auf den Gedanken, daß die Erzeugung eines Bogens mit rotierender Kathode möglich wäre, wenn die Versuchsbedingungen von Stark und Cassuto in Übereinstimmung mit den bei rotierenden Bogen gewonnenen Erfahrungen etwas geändert wurden.

So z. B. hatten Stark und Cassuto den Bogen bei ruhender Kathode gezündet und diese dann in Bewegung gesetzt. Die Kathodenfläche muß aber durch Kraterbildung Unebenheiten erhalten, so daß die kathodische Strombasis, auch wenn sie anfangs in Bewegung kommt, nach einer Umdrehung große Geneigtheit haben muß, an diesen Unebenheiten haften zu bleiben, so daß der Bogen auslöscht. Außerdem dürfte Messing als Kathodenmaterial nicht so geeignet sein, wie z. B. das bei rotierendem Bogen als Kathode verwendete Kupfer, Silber und Gold.

Ich ließ mir einen Apparat anfertigen, bei dem an einem dicken Messingstab kreisrunde, etwa 1 cm dicke Scheiben von 16 cm Durchmesser aus Kupfer, Messing oder Aluminium rechtwinklig befestigt werden konnten. Der Stab war zwischen spitzen Zapfen gelagert und wurde zusammen mit der Metallscheibe durch eine an ihm befestigte ausgedrechselte Holzscheibe, die durch einen Laufriemen mit einer ähnlichen auf der Achse eines Motors verbunden war, in Rotation versetzt.

Zwischen der Seitenfläche der Metallscheibe, die genau rechtwinklig gegen die Rotationsachse orientiert war, und einer feststehenden Anode wurde dann der Bogen gebildet. Zündung wurde dadurch bewirkt, daß die an einer federnden Anordnung befestigte Anode einen Augenblick in unmittelbare Nähe oder sogar Berührung mit der rotierenden Kathode gebracht wurde.

Es erwies sich nicht als vorteilhaft, einen an der Spitze abgerundeten Stab als Anode anzuwenden, da sich dann die anodische Ansatzfläche unruhig bewegt, was oft das Erlöschen des Bogens zur Folge hat. Gute Resultate erhielt ich mit einem etwa 0,3 cm dicken Kupferstab, der entweder rechtwinklig oder ein wenig schräg abgeschnitten war. In beiden Fällen brannte das Anodenende des Bogens ruhig, solange der Stab nicht durch Kraterbildung seine scharfe Kante verloren hatte, was natürlich nach einiger Zeit immer geschah. Wegen der schnelleren Abnutzung ist eine Kohlenanode für diese Versuche weniger gut geeignet.

Von den drei verschiedenen Metallscheiben, die als rotierende Kathoden angewandt wurden, gab die Kupferscheibe die weitaus besten

Resultate. Anfangs zeigte das kathodische Bogenende an der rotierenden Scheibe Geneigtheit, stehen zu bleiben, so daß der Bogen erlosch, seitdem aber die Scheibe mit feinem Schmirgelpapier sorgfältig poliert wurde, geschah dies erst, wenn nach längerem Betrieb des Bogens der Weg der kathodischen Ansatzfläche auf der Scheibe sehr angegriffen war. Es ist also auch hier, wie bei dem früher besprochenen rotierenden Bogen die ebene Kathodenfläche eine notwendige Voraussetzung für die Stabilität des Bogens.

Mit einer Betriebsspannung von 220 Volt gelang es, einen bis 4 mm langen Bogen zu erzeugen und zusammengehörige Werte von Strom (J) und Spannung (V) zu bestimmen. Außerdem wurde die lineare Geschwindigkeit (v) der kathodischen Ansatzfläche dadurch ermittelt, daß teils die Umlaufszahl der Scheibe und teils der Abstand des Bogens von der Rotationsachse bestimmt wurden.

Einige der beobachteten Resultate werden in der Tabelle wiedergegeben. Es muß hervorgehoben werden, daß der Elektrodenabstand (l) mit der Bogenlänge nicht identisch ist, da die an der Scheibe haftende Ansatzfläche des Bogens von der Rotation mitgeführt wird, so daß der Bogen einen spitzen Winkel mit der Scheibe bildet.

Die Bogenlänge variiert immer ein wenig und daher auch Stromstärke und Elektrodenspannung. Die Veränderungen der Stromstärke sind verhältnismäßig klein, die der Spannung aber sind so bedeutend, daß man das Voltmeter kaum genauer als auf 1 Volt ablesen kann und Variationen bis 10 Volt beobachtet werden.

J Amp.	V Volt	l mm	v cm/sec	J Amp.	V Volt	l mm	v cm/sec
0,89	51	1,2	80,5	2,91	50,5	4,3	81
1,10	49	1,2	80,5	3,37	42,5	2,0	166
1,27	41	1,2	80,5	3,40	42	2,0	88
1,64	40	1,2	80,5	3,47	41	2,0	52
2,33	35	1,2	80,5	3,48	43	2,0	104
4,32	33	1,2	80,5	3,50	44,5	2,0	249
5,30	31	1,2	80,5	3,63	30	1,0	286
2,47	45	1,9	295	3,66	29,5	1,0	244
2,39	45	1,9	113	3,68	29	1,0	127
2,41	42,5	1,8	69	3,75	28	1,0	94
3,10	42,5	3,5	74	3,73	28	1,0	60

Aus den in der Tabelle wiedergegebenen Werten scheint hervorzugehen, daß zu größerer linearer Geschwindigkeit der Scheibe bei gleichbleibender Stromstärke eine höhere Elektrodenspannung gehört. Diese

ist wahrscheinlich nicht durch eine Vergrößerung des Kathodenfalles verursacht, sondern scheint im Zusammenhang mit der Verlängerung des Bogens zu stehen.

Die in der Tabelle wiedergegebene größte lineare Geschwindigkeit der kathodischen Strombasis ist etwa 3 m/sec. Es konnte aber auch bei einer doppelt so großen Geschwindigkeit ein Bogen erhalten werden, und nichts scheint dafür zu sprechen, daß eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit die Existenz des Bogens in Frage setzen würde.

Auch mit rotierenden Kathoden aus Aluminium oder Messing wurden Versuche zur Erzeugung eines Bogens angestellt Bei Aluminium konnte kein stabiler Bogen erhalten werden, was damit im Einklang steht, daß es mir nicht gelungen ist, einen rotierenden Bogen zwischen Aluminiumelektroden zu erzeugen. Auch mit einer Messingkathode, mit der Stark und Cassuto Versuche ohne Resultat angestellt hatten, ist die Erzeugung schwierig. Bei Elektrodenabständen unter 0,6 mm erhält man trotzdem einen ziemlich beständigen Bogen. Auch Messing wird wie Aluminium von der Entladung stark angegriffen, was man beim Polieren der Kathodenfläche findet.

Von größtem Interesse aber sind die Temperaturverhältnisse der Kathode. Wie beim rotierenden Bogen scheint auch hier die Kathode keine hohe Temperatur zu besitzen. Man kann die rotierende Kupferscheibe an Punkten, an denen der Bogen $^1/_{100}$ Sekunde vorher seine kathodische Ansatzfläche gehabt hat, mit dem Finger dauernd berühren. Dies wäre wahrscheinlich unmöglich, wenn die Fläche hier die für glühelektrische Erzeugung von Elektronen hinreichende Temperatur gehabt hätte.

Höchstwahrscheinlich hat man es hier bei der rotierenden Kathode mit denselben Erscheinungen wie bei der Kathode des rotierenden Bogens zu tun. Es wurde daher beim rotierenden Bogen, dessen Verhältnisse sich besser für eine Prüfung eignen, untersucht, ob die kathodische Ansatzfläche des Bogens glühend ist oder nicht.

Zwecks Beantwortung dieser Frage wurde ein scharfes Bild des rotierenden Bogens auf dem Spalt eines Spektroskops mit ziemlich großer Dispersion erzeugt. Auf diese Weise konnte man im Spektroskop gleichzeitig das Spektrum der verschiedenen Teile des ganzen Bogens wahrnehmen. Das Bild des Bogens fiel zwar nicht kontinuierlich auf den Spalt, ging aber so oft an ihm vorüber, daß keine Variationen in der Lichtstärke sichtbar waren.

Zunächst wurde der Kupferbogen und dann die Bogen zwischen $Ag^+—Ag^-$, $C^+—Cu^-$, $Ag^+—Cu^-$ und $Cu^+—Ag^-$ studiert. Beim Kupferbogen z. B. wurde über dem Bogenspektrum des Metalles ein schwach kontinuierliches Spektrum längs des ganzen Bogens wahrgenommen. In der Nähe der Elektroden wird dieses Spektrum ein wenig kräftiger, was teils im Zusammenhang mit den kleinen Teilchen des Elektrodenmaterials, die sich an den Elektroden absetzen, steht, teils durch die kräftigere Aussendung des metallischen Spektrums von den beiden Elektroden, besonders aber der Kathode anliegenden Schichten verursacht wird. Ein kontinuierliches Spektrum, wie es einer glühenden Kathode entsprechen müßte, lag nicht vor. Von einzelnen Punkten der Anode, die im Zusammenhang mit Unebenheiten auf dieser stehen, werden oft glühende Teilchen ausgeschleudert, die ein scharfes, kontinuierliches, durch alle Farben gehendes Spektrum geben. Ein ganz ähnliches Spektrum beobachtet man auch bei einem gewöhnlichen Kupferbogen, wenn das Bild der glühenden Ansatzfläche auf den Spalt fällt. Am besten lassen sich aber die Verhältnisse beim rotierenden Bogen zwischen einer Kupferkathode und einer Kohlenanode studieren. Da das elektrische Leitvermögen der Kohle sehr klein und außerdem der Anodenfall bei Kohle ziemlich groß ist, wird die Kohlenanode bei größeren Stromstärken glühend, und man hat also hier Gelegenheit zu beobachten, daß die glühende Elektrode ein sehr ausgeprägtes kontinuierliches Spektrum gibt, das mit dem an der Kupferkathode keine Ähnlichkeit zeigt. Es scheint folglich keinem Zweifel zu unterliegen, daß die Kathode nicht glühend ist, und dies gilt nicht nur bei dieser Elektrodenkombination, sondern auch bei allen anderen von mir studierten rotierenden Bogen bei Stromstärken bis etwa 10 Amp. Es muß auch hervorgehoben werden, daß die Stromdichte von derselben Größenordnung wie im gewöhnlichen Bogen zu sein scheint.

Es scheint also die weißglühende Kathode keine notwendige Bedingung für den Lichtbogen zu sein, ein Ergebnis, das mit dem Standpunkt von J. Stark, J. J. Thomson, K. T. Compton u. a., die behaupten, daß die von der Kathode kommenden Elektronen glühelektrischer Natur sind, im Widerspruch steht. Für gewöhnlich hat zwar die Kathode eine so hohe Temperatur, daß ein Teil der Elektronen glühelektrisch erzeugt wird. — Besser läßt sich die nicht glühende Kathode mit dem Standpunkt von Child und Bräuer vereinen, die annehmen, daß die Elektronen durch die Stöße der einfallenden positiven Ionen ausgelöst werden. Diese Forscher finden aber, daß die Annahme einer hohen Temperatur

aus einem anderen Grunde notwendig ist, nämlich um zu erklären, daß die Auslösungsenergie im Bogen geringer ist als die an der Kathode der Glimmentladung. Meine Versuche zeigen aber, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Elektronen im Bogen auch ohne hohe Temperatur der Kathode ausgelöst werden können.

Zusammenfassung.

Während Stark und Cassuto zwischen einer feststehenden Anode und einer durch Rotation gekühlten Messingkathode keinen Lichtbogen erzeugen konnten, ist mir dies durch Anwendung einer gut polierten Messingscheibe als rotierender Kathode bei kleinem Elektrodenabstand gelungen. Viel besser erhielt man aber einen beständigen Bogen mit einer Kupferscheibe anstatt Messing.

Alle Forscher, welche die Verhältnisse im Lichtbogen zu erklären versucht haben, rechnen mit einer weißglühenden Kathode als notwendige Bedingung für denselben. Obengenannter Versuch von Stark und Cassuto ist unter anderem als Beweis für diese Ansicht herangezogen worden. Ich habe aber zeigen können, daß bei einem im Magnetfeld rotierenden Bogen — und dann auch bei dem hier besprochenen — die Kathode wahrscheinlich nicht glühend ist.

Herrn Prof. Dr. Siegbahn spreche ich meinen besten Dank aus für das Entgegenkommen, mit dem die benötigten Apparate zur Verfügung gestellt wurden, und für das stetige Interesse, das er für meine Arbeit zeigte.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1924.

Über den Ursprung der sogenannten Cyanbande bei 3883 Å.

Von **Erwin Freundlich** in Potsdam und **Ernst Hochheim** in Ludwigshafen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1924.)

Vergleichende Aufnahmen im Spektralofen, bei denen das eine Mal Stickstoff in Gegenwart von Kohlenstoff, das andere Mal in Abwesenheit von Kohlenstoff auf genügend hohe Temperatur angeheizt wird, um die Bande bei 3883 Å zu mittieren, lehren, daß diese Bande anscheinend nur auftritt, wenn Kohlenstoff anwesend ist.

Es ist eine ausgedehnte Literatur[1]) über die Frage des Ursprungs der Cyanbanden entstanden, ohne daß bisher die Entscheidung endgültig darüber gefallen ist, ob das Cyanmolekül CN, nach dem die Banden benannt werden, oder das Stickstoffmolekül N_2 der Träger desselben ist. Der von Runge und Grotrian aus ihren Beobachtungen gewonnene Standpunkt, daß diese Banden von dem N_2-Molekül emittiert werden, fand eine kräftige Stütze in der auf der Quantentheorie fußenden Theorie der Bandenspektren. Heurlinger, Kratzer u. a. schlossen aus der Übereinstimmung der Konstanten in den Termdarstellungen der Stickstoff- und Cyanbanden auf die Identität beider Träger und erklärten das N_2-Molekül zum Träger der sogenannten Cyanbanden.

Im Anschluß an eine Beobachtungsreihe über das Auftreten der Banden bei 3883 Å und 4216 Å im Spektralofen bei rein thermischer Erregung, über welche demnächst ausführlicher berichtet werden wird, eröffnete sich uns eine Möglichkeit, einen Beitrag zur Klärung der oben erwähnten Frage zu liefern; das Resultat unserer Beobachtungen ist, daß die genannten Banden nicht dem Stickstoff zuzusprechen wären.

In dem Spektralofen des Laboratoriums der Einstein-Stiftung, der im wesentlichen dem Kingschen Ofen nachgebildet ist — eine genauere Beschreibung wird demnächst in der ausführlichen Beschreibung der Einrichtungen des neu in Potsdam entstandenen Instituts folgen —, wird ein Graphitrohr von etwa 300 mm Länge und 12 mm freier Öffnung durch regulierbaren Wechselstrom geheizt. Das Graphitrohr befindet sich mitsamt den Graphitelektroden, die ihm den Strom zuführen, in einer Stahlbombe, die luftdicht verschlossen werden kann. Eine ausführliche, vorangehende Versuchsreihe hatte uns gelehrt, daß die Bande bei 3883 Å kräftig und voll entwickelt in Erscheinung tritt, wenn der

[1]) Siehe Kayser-Konen, Handbuch der Spektroskopie 7, 131.

Ofen mit Stickstoff von 1 Atm. gefüllt und das Rohr auf 2100° bis 2200° angeheizt wurde. Die Linien der ersten Teilbande hatten dann in der Gegend von dem 1. bis hinter den 3. Bandenkopf auf den Aufnahmen etwa die gleiche Intensität (d. h. Schwärzung) wie der schwarze Strahler gleicher Temperatur.

Es lag nun nahe, zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der Cyanbanden folgenden Versuch zu machen. Es wurde, ohne sonst an den Versuchsbedingungen etwas zu verändern, das Heizrohr aus Graphit durch ein solches aus Wolfram ersetzt. Die Bande bei 3883 Å tritt dann nicht mehr in Erscheinung.

Einzelheiten der Versuchsanordnung (Fig. 1).

Das Heizrohr des Spektralofens liegt horizontal zwischen beiden Elektroden in der gleichen Höhe mit zwei Quarzfenstern, durch welche man durch das Rohr in seiner Längsrichtung hindurchvisieren kann. In

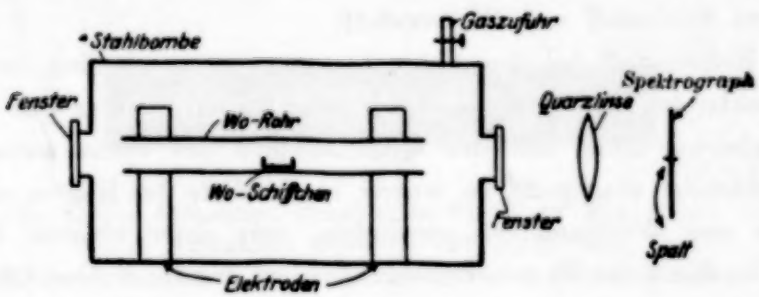


Fig. 1.

die Mitte des Rohres schoben wir bei allen Versuchen einen ganz kurzen Rohrstutzen aus Graphit mit kleinerer Durchbohrung und bildeten mit einer Quarzlinse die ringförmige Stirnfläche des Stutzens auf den Spalt des Spektrographen ab. Im Bereich der Durchbohrung dieses Stöpsels, da, wo die freie Durchsicht durch das Rohr nicht gehemmt war, erschienen die Spektrallinien in Emission, an beiden Enden berandet von zwei kontinuierlich leuchtenden Bändern, erzeugt von der glühenden Vorderfläche des ringförmigen Stutzens. Die Temperatur wurde mit einem Kurlbaumschen Pyrometer durch Anvisieren der vorderen oder hinteren Stirnfläche des Stöpsels gemessen. Die Aufnahmen wurden mit einem Rowlandschen Plangitter 80×50 mm geteilter Fläche und 14438 Linien pro Zoll in zweiter Ordnung gewonnen, bei einer Dispersion von etwa 2 Å pro Millimeter. Die Aufstellung von Spalt und Kamera entsprach der Littrowschen, bei der eine Linse von 4 m Brennweite gleichzeitig als Kollimator- und Kameralinse wirkte. Da die Einrichtung

des Turmteleskops mit seinen Spektrographen noch nicht geliefert war, arbeiteten wir mit einer provisorischen Aufstellung.

Bei einer Temperatur von 2100° bis 2200° in der Mitte des Rohres trat die Bande bei 3883 Å kräftig auf und lieferte mit Hauff-Ultra-Rapidplatten bei Expositionszeiten von 5 bis 10 Minuten voll ausexponierte Aufnahmen der Bande.

Die Möglichkeit, mit Wolframrohren an Stelle von Graphitrohren zu arbeiten, verdanken wir dem außerordentlichen Entgegenkommen der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, insbesondere aber der unermüdlichen Hilfe, die uns die Herrn Prof. Pirani und W. Fehse während der Untersuchung entgegenbrachten. Wir sind ihnen zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Sie versorgten uns nicht nur mit Wolframrohren verschiedener Länge, Ausführung usw., sowie mit weiten Molybdänrohren, die wir als Strahlungsschutz um die Heizrohre legten — sonst erfüllten diesen Zweck weite Graphitrohre —, sondern auch mit besonders gereinigtem Stickstoff und Wasserstoff.

Um Kohlenstoff bei den Versuchen ganz auszuscheiden, wurden die Graphitelektroden durch solche aus Kupfer ersetzt. War das Wolframrohr in gleicher Höhe mit den Quarzfenstern des Ofens zwischen den Kupferelektroden eingepaßt, so wurde in die Mitte des Rohres ein kleines Schiffchen aus Wolframblech geschoben, mit einer kleinen vertikalen Frontfläche, die beim Pyrometrieren anvisiert wurde. Der Ofen wurde dann geschlossen und mit einer Gaedeschen Ölkapselpumpe so hoch als möglich evakuiert, um den Sauerstoff zu beseitigen, der das Wolfram stark angreift. Dann wurde längere Zeit mit kohlenstoffreiem Stickstoff gespült und langsam bis auf die gewünschte Temperatur 2100° bis 2200° angeheizt. Es wurden an drei verschiedenen Tagen vier Aufnahmen gemacht, und zwar

1.	Aufnahme	12.	April	1924,	1	Atm.	Stickstoff,	2100°	14	Minuten Exp.
2.	"	12.	"	1924,	1	"	"	2200	5	" "
3.	"	14.	"	1924,	1	"	"	2125	15	" "
4.	"	16.	"	1924,	1	"	"	2150	15	" "

Auf keiner dieser Aufnahmen ist eine Spur der Bande bei 3883 Å nachweisbar. In der Fig. 2 ist eine solche Aufnahme neben einer mit Graphitrohr gewonnenen wiedergegeben.

Bei der vierten Aufnahme hatten wir das Schiffchen in der Mitte des Rohres mit Bornitrit (BN) beschickt, von der Annahme ausgehend, daß möglicherweise die untersuchte Bande dem Stickstoff zuzusprechen sei, zu ihrer Anregung aber gewissermaßen eines Katalysators bedürfe, dessen

Rolle gewöhnlich der Kohlenstoff übernimmt, den wir aber hier durch Bor ersetzen wollten. Es trat aber nichts Derartiges in Erscheinung. Anschließend machten wir noch eine Aufnahme mit einem Graphitrohr in reinem Wasserstoff. Auf ihr trat die Bande bei 3883 Å ganz schwach auf, vermutlich weil noch Reste von Luftstickstoff im Ofen waren und auch der Graphit schwer verdampfbare Nitrite enthält. Da wir nicht voraussehen konnten, daß das Ergebnis der Aufnahmen so unzweideutig sein würde, hatten wir mit dem Ofeninhalt ein Spektralrohr aus Quarz verbunden. In dieses Rohr wurde während der Aufnahmen am Ofen eine Probe der Gasfüllung des Ofens geleitet und durch eine Kapazitätsentladung zum Leuchten gebracht. Mit einem Quarzspektrographen sollte dann der Nachweis von Kohlenstoffresten im Ofen erbracht werden. Aber es erübrigte sich, diese Probeaufnahmen zur Diskussion heranzuziehen.

Fig. 2. Obere Aufnahme: Graphitrohr 2100°, 12 Min. Exp.
Untere Aufnahme: Wo-Rohr 2125°, 15 Min. Exp.
Die Bande müßte unterhalb des kontinuierlichen hellen Streifens liegen.

Wir mußten in diesem Stadium die Versuche abbrechen, da die Montage des Turmteleskops begann. Sie scheinen uns aber schon jetzt ziemlich eindeutig dafür zu sprechen, daß die Bande 3883 Å nicht das Stickstoffmolekül N_2 zum Träger hat. Dieses Ergebnis findet eine entschiedene Stütze durch den Umstand, daß, wie wir einer liebenswürdigen Mitteilung des Herrn Kratzer verdanken, eine Neuberechnung der Terme der Stickstoffbanden, über welche Raymond T. Birge am 28. Dezember 1923 in der Amer. Phys. Soc. vorgetragen hat, diesen zu dem Ergebnis geführt hat, daß die von Heurlinger behauptete Übereinstimmung der Terme, aus der die Identität der Träger der Stickstoff- und Cyanbanden gefolgert wurde, durch genauere Messungen nicht bestätigt wird, so daß Birge die Identität der Träger beider Bandengruppen bestreitet. Seine theoretischen Ergebnisse scheinen durch unsere Versuche durchaus bestätigt zu werden, so daß die umstrittenen Banden wohl zu Recht den Namen Cyanbanden tragen.

Potsdam, Astrophys. Observat., Mai 1924, Lab. d. Einstein-Stiftung.

Magnetische Atommomente.

Von **Walther Gerlach** und **Andries C. Cilliers** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 23. Juni 1924.)

Es wird nach der Atomstrahlmethode die Einwirkung eines magnetischen Kraftfeldes auf die normalen Atome Ag, Cu, Au, Tl, Pb, Sn, Bi untersucht. Die Versuche mit Ag, Cu, Au, Tl und Pb ergeben ein eindeutiges Resultat, welches auch mit theoretischen Erwartungen übereinstimmt.

Die folgenden Zeilen geben einen kurzen Bericht über die Fortführung des Versuches von Gerlach und Stern[1]) über die Messung der magnetischen Konstanten einzelner Atome im Normalzustand und die Prüfung der Theorie der Richtungsquantelung nach der Theorie von O. Stern[2]).

Der wesentliche Gedanke der früheren[3]) Methodik wurde beibehalten: Aus einem kleinen Öfchen tritt durch ein enges Loch ein Atomstrahl durch zwei sehr enge Blenden hindurch in ein einige Zentimeter langes inhomogenes Magnetfeld, an dessen Ende er auf einem Plättchen niedergeschlagen wird.

Doch ist die Ausführung der Apparatur im Laufe der letzten zwei Jahre durch den einen von uns (Gerlach) fast vollständig verändert. Die größte Schwierigkeit des früheren Versuches, die genaue Justierung der geraden Strecke Ofenloch — erste Blende — zweite Blende — Magnetfeldlänge — Niederschlagsplatte, ist dadurch beseitigt worden, daß die genannten Teile sämtlich mechanisch fest mit einem durchgehenden Metallstück, dem verlängerten schneidenförmigen Magnetpol, verbunden sind. Andere Änderungen betreffen die Einführungen der Pole des Magnets in das Vakuum, die Herstellung der Blenden, die Konstruktion der kleinen Öfchen[4]), den Abschluß der ganzen zu evakuierenden Apparatur. Hierüber wird in einiger Zeit in den Ann. d. Phys. eingehend berichtet werden.

Die folgenden Versuche wurden mit zwei im Prinzip gleichen Apparaten ausgeführt, von denen der eine eine Magnetfeldlänge von 3 cm (Gesamtstrahlenlänge ~ 9 cm), der andere eine solche von 4,5 cm Länge (Gesamtweg der Atome 15 cm) hatte.

---

[1]) W. Gerlach und O. Stern, ZS. f. Phys. **8**. 110, 1921; **9**, 349, 353, 1922.

[2]) O. Stern, ZS. f. Phys. **7**, 249, 1921.

[3]) Hierüber ist eine ausführliche Abhandlung von O. Stern und dem einen von uns in den Ann. d. Phys. im Erscheinen begriffen.

[4]) Einzelheiten über die Öfchen s. A. Cilliers, Dissert. Frankfurt a. M., 1924.

Silber [zwei Versuche][1]). Nachdem durch Wiederholungen des früheren Versuches die neue Apparatur ausprobiert worden war, wurde ein Ergebnis des Versuches von Gerlach und Stern nachgeprüft: das Fehlen von im Magnetfeld nicht abgelenkten Atomen. Dieser Nachweis wurde nun mit großer Schärfe geführt, indem solche Mengen von Silber verdampft wurden, daß der nach beiden Seiten aufgespaltene Niederschlag ohne Entwicklung sichtbar war. Von der „Nullinie" war nichts zu sehen. Nun entwickelte man den Niederschlag so kräftig und so oft als möglich: der Raum zwischen den aufgespaltenen Teilen blieb vollkommen frei von Niederschlägen: Alle Ag-Atome im Normalzustand werden im Magnetfeld gerichtet.

Kupfer (drei Versuche). Die Verdampfungstemperatur lag zwischen 1500 und 1600° abs. Die Aufspaltung im Magnetfeld entspricht nach Art und Größe vollständig der Silberaufspaltung, d. h. sie ist ceteris paribus um 20 bis 30 Proz. kleiner, entsprechend der höheren Verdampfungstemperatur. Von einer Abweichung gegen Silber, wie sie Cabrera[2]) vermutete, konnte bisher nichts beobachtet werden. Ein Teil der Niederschläge war ohne Entwicklung sichtbar, andere wurden nach dem früher gegebenen Rezept[3]) mit Silber entwickelt.

Das Kupferatom im Normalzustand hat ein magnetisches Moment von einem Bohrschen Magneton. Die Aufspaltung im Magnetfeld ist in Übereinstimmung mit der Richtungsquantelungstheorie.

Gold (ein Versuch). Die Verdampfungstemperatur lag zwischen 1500 und 1600° abs. Die Aufspaltung des Atomstrahles im inhomogenen Magnetfeld entspricht vollständig der des Ag- und Cu-Atomstrahles. Der Niederschlag wurde mit Silber entwickelt.

Das Goldatom im Normalzustand hat ein magnetisches Moment von einem Bohrschen Magneton. Die Aufspaltung entspricht der Richtungsquantelungstheorie.

Thallium (vier Versuche). Die Verdampfungstemperatur war $\sim 720°$ C. Die Auffangeplatte mußte mit flüssiger Luft gekühlt werden. Es mußte so viel Thallium verdampft werden, daß der Niederschlag ohne Entwicklung sichtbar war. Die Entwicklung mit Silber ist an sich möglich, gelingt jedoch nicht immer einwandfrei, weil — was sehr bedenklich ist — die geometrische Form des Niederschlages sich manchmal

[1]) Hier werden nur die vollständig geglückten Versuche gezählt.
[2]) P. Cabrera, Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 459, 1922.
[3]) Siehe hierzu J. Estermann und O. Stern, ZS. f. phys. Chem. **106**, 399, 1923.

verändert. Der dünne Niederschlag verschwindet an der Luft in kurzer Zeit. Im Magnetfeld ergab sich eine beiderseitige Verbreiterung des Atomstrahles; eine Aufspaltung gelang nicht. Ein Kontrollversuch mit Silber — ohne irgend etwas anderes zu ändern als die Auswechslung der Öfchen — gab die normale Aufspaltung.

Das Thalliumatom im Normalzustand hat ein magnetisches Moment, kleiner als ein Bohrsches Magneton. Das Versuchsergebnis ist qualitativ mit dem aus der Termdarstellung[1]) folgenden magnetischen Verhalten des Normalzustandes des Tl-Atoms [p_3 = Zustand][2]), $\mu = {}^1/_3 M$ (M = Bohrsches Magneton) verträglich. Die beiderseitige Verbreiterung spricht für die Richtungsquantelungstheorie.

Blei (fünf Versuche). Die Verdampfungstemperatur lag etwas über 800° C. Die Niederschläge, welche auf mit flüssiger Luft gekühlter Platte aufgefangen wurden, waren meist sichtbar und konnten stets mit Silber in normaler Weise entwickelt oder verstärkt werden. Man fand keine Einwirkung des Magnetfeldes. Der Atomstrahlniederschlag ist mit und ohne Magnetfeld gleich scharf begrenzt, vor allem ist die Intensität in der Mitte des Striches — also wo der Strahl durch die stärkste Inhomogenität gelaufen ist — am größten. Die Entwicklung veränderte die scharfe Begrenzung des Striches nicht.

Das Bleiatom im Normalzustand ist unmagnetisch.

Zinn (zwei Versuche). Die Verdampfungstemperatur lag zwischen $\sim 850^0$ und 1200° C bei den verschiedenen Versuchen. Die Niederschläge, auf nicht gekühlter Glasplatte aufgefangen, waren teils direkt sichtbar, teils mußten sie entwickelt werden. Ohne Entwicklung war kein Einfluß des Magnetfeldes zu sehen. Bei starker Entwicklung verbreiterte sich jedoch der mittlere Teil des Niederschlages sehr stark, so daß es möglich ist, daß in dem Atomstrahl auch magnetische Atome enthalten sind. Eine Aufspaltung ist nicht gelungen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Wismut (sieben Versuche). Die Verdampfungstemperatur war $\sim 770^0$ C. Die Niederschläge wurden auf mit flüssiger Luft gekühlter Glasplatte aufgefangen; sie waren fast alle sichtbar, sonst konnten sie mit Silber sehr gut entwickelt werden. Es ergab sich eine starke Einwirkung des Magnetfeldes: der Atomstrahl wurde in zwei scharf begrenzte

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.
[2]) Vgl. A. Landé, Fortschr. d. Quantentheorie, S. 49. Th. Steinkopff, 1922.

Teile aufgespalten, von denen der eine unbeeinflußt durch das Feld lief, der andere stark zur Schneide angezogen wurde. Von einem entsprechend abgestoßenen Teil war keine Spur zu sehen. Die Verlagerung des angezogenen Strahles betrug $\sim 0{,}65$ mm. Ein mit Silber, zwischen die Wismutversuche eingeschaltet, ausgeführter Kontrollversuch zeigte, daß die Unsymmetrie nicht in der Apparatur begründet ist: Die beiderseitige Aufspaltung betrug hier $\pm 0{,}25$ mm.

Das Ergebnis der Wismutversuche ist vorerst theoretisch nicht zu deuten; auch ist der Normalzustand des Bi-Atoms spektroskopisch wie magnetooptisch unbekannt.

Auch diese Versuche werden zurzeit in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Die großen erforderlichen Mittel zu dieser Untersuchung verdanke ich Stiftungen des Hoshi-Fonds und des Elektrophysik-Ausschusses der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, der Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt a. M., des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik sowie einer privaten Stiftung von Herrn Kommerzienrat E. Zentz in München. Die flüssige Luft stellte die Firma Messer u. Co. stets bereitwilligst zur Verfügung. Allen Stiftern sei auch hier herzlichster Dank gesagt.

Zusatz bei der Korrektur (von W. G. am 11. Juli 1924).

Mit Kupfer wurde ein weiterer Versuch gemacht, um über die Frage der relativen Intensitäten der beiden Aufspaltungsstrahlen mit größerer Schärfe eine Aussage zu machen, als früher aus den Silberversuchen möglich war. Der Strahl wurde so durch das Magnetfeld geschickt, daß die Aufspaltungsstrahlen nur durch solche Feldteile flogen, in denen sich die Inhomogenität nur um wenige Prozente änderte. Es wurde so viel Kupfer verdampft, daß der Niederschlag zwar sehr dünn, aber ohne Entwicklung sichtbar war. Man konnte keinen Intensitätsunterschied zwischen den angezogenen und abgestoßenen Streifen, welche vollständig symmetrisch und gleich breit waren, wahrnehmen: es werden durch das Magnetfeld gleichviel Atome in den beiden Richtungen eingestellt. Die Stärke des Feldes war etwa 12000 Gauß, die Inhomogenität etwa 10^5 Gauß $\cdot$ cm^{-1}.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut, Juni 1924.

Die Reichweiten der α-Strahlen von U I und U II und die Gültigkeit der Geiger-Nuttallschen Beziehung.

Von **B. Gudden** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1924.)

Messungen an pleochroitischen Höfen in Flußspat zeigen, daß die Reichweiten der α-Strahlen von U I und U II 2,68 und 2,76 cm statt der bisher angenommenen 2,53 und 2,91 cm sind. Daraus folgt, daß die Beziehung zwischen Zerfallskonstante und Reichweite durch die Geiger-Nuttallsche Formel nur in einem mittleren Reichweitenbereich, etwa von $R_0 = 3$ bis $R_0 = 4{,}5$ cm befriedigend dargestellt wird.

Beim Zerfall eines α-strahlenden Radioelementes ist die Reichweite der α-Strahlen um so größer, je instabiler das Element ist. Geiger und Nuttall haben diesen Zusammenhang 1911 durch die Formel:

$$\log \lambda = A + B \log R_0$$

dargestellt. Hier ist λ die Zerfallskonstante in $\sec^{-1}$, d. h. der auf die Sekunde bezogene sich in jedem Augenblick umwandelnde Bruchteil der jeweils vorhandenen Atome; R_0 ist die Reichweite der α-Strahlen in Zentimetern, gemessen in Luft von 0° und 760 mm Druck. A und B sind empirische Konstanten, die im Falle der Uran-Radiumreihe den Wert $A = -41{,}5$, $B = 59{,}6$ haben.

λ und R_0 sind nicht für alle Elemente unmittelbar bestimmbar. Man hat daher die Geiger-Nuttall-Formel benutzt, um extrapolatorisch aus dem genau bekannten R_0 von Ra C′ bzw. dem roh bekannten R_0 von U II die unbekannten Zerfallskonstanten λ dieser beiden Elemente zu berechnen und umgekehrt aus dem bekannten λ von U I die nicht näher bekannte Reichweite R_0 von U I. Ja sogar über den Rahmen der bekannten Zerfallsreihen hinaus sind extrapolatorisch Schlüsse aus der genannten Formel gezogen worden. Nun haben Reichweiten-Präzisionsmessungen Geigers[1]) vor einiger Zeit gezeigt, daß die Abweichungen einzelner Meßpunkte von der Geiger-Nuttall-Geraden den wahrscheinlichen Fehler merklich übersteigen, und neuerdings hat J. C. Jacobsen[2]) im Bohrschen Institut in ganz besonders hübscher Weise nachgewiesen, daß die nach der oben genannten Formel berechnete Zerfallskonstante von Ra C′ um eine Größenordnung zu hoch ist.

Es war daher besonders wichtig, festzustellen, ob die Geiger-Nuttall-Formel nicht auch im Bereich kleiner Zerfallskonstanten versagt und die

---

[1]) H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.

[2]) J. C. Jacobsen, Phil. Mag. **47**, 23, 1924.

übliche Extrapolation zu großen Fehlern führt. Erforderlich ist dazu eine genaue Reichweitenbestimmung der α-Strahlen von U I. Auf den üblichen Wegen ist dies hoffnungslos; U I und U II sind untrennbar, ferner zwingt die geringe Aktivität reiner Uranpräparate zur Anwendung endlicher Schichtdicken, beide Umstände bedingen eine so weitgehende Verwaschung der Grenzen, daß eine Reichweitenangabe nur mit ziemlicher Willkür möglich ist (vgl. Geiger und Nuttall, Phil. Mag. **23**, 439, 1912).

Hier hilft nun ein glücklicher Zufall weiter, indem die Natur selbst die gesuchte Messung ausgeführt und in pleochroitischen Höfen[1]) aufgezeichnet hat. O. Mügge[2]) beschrieb kürzlich derartige Höfe im blauen Wölsendorfer Flußspat. Auf meine Anregung hin untersucht zurzeit Herr Schilling im hiesigen Institut diese höchst merkwürdigen Gebilde und wird demnächst in seiner Dissertation Genaueres darüber berichten. Die unten angegebenen Zahlen entnehme ich seinen Messungen, ebenso sind die Mikrophotographien Fig. 2 und 3 von ihm erhalten.

Die Höfe im Wölsendorfer Flußspat unterscheiden sich von den lange bekannten und auch von mir[3]) früher untersuchten Höfen in Glimmern, Hornblenden usw. in einem sehr wesentlichen Punkt.

In den letztgenannten Mineralien bewirken die von uran- oder thorhaltigen Kernen radial ausgehenden α-Strahlen auf ihrer ganzen, einige μ langen Bahn eine farbvertiefende Wirkung, die von der Geschwindigkeit der α-Teilchen etwa in gleicher Weise abhängt, wie die Ionisation durch α-Teilchen in Luft. Macht man nämlich diese Annahme und berücksichtigt andererseits die Abnahme der Strahlungsdichte mit dem Quadrat des Abstandes vom Kern und schließlich die Tatsache, daß die Färbung einem Grenzwert zustrebt, so lassen sich die beobachteten Erscheinungen vollständig deuten. Es ergibt sich dabei jedoch, daß neben der Reichweite von Ra C′ nur allenfalls noch die von Ra A mit befriedigender Genauigkeit meßbar ist[4]).

Ganz anders liegen die Verhältnisse im Wölsendorfer Flußspat. Hier ist die Verfärbung auf die Reichweitenenden beschränkt. Anscheinend kommt die die Färbung bedingende kolloidale Metallausscheidung bevorzugt bei allerkleinsten Geschwindigkeiten der α-Strahlen

[1]) Die radioaktive Deutung der pleochroitischen Höfe ist zuerst von O. Mügge (Zentralbl. f. Min. 1907, S. 397; 1909, S. 65, 113, 142) und J. Joly [Phil. Mag. (6) **13**, 381, 1907; **19**, 327, 1910] gegeben worden.

[2]) O. Mügge, S.-A. Göttinger Nachr. 1923, 1, Nr. 1.

[3]) B. Gudden, ZS. f. Krist. **56**, 422, 1921.

[4]) Diese Verhältnisse werden später an anderer Stelle behandelt werden.

zustande, während die mit hoher Geschwindigkeit fliegenden Teilchen umgekehrt eine ursprünglich vorhandene Blaufärbung vielfach völlig getilgt haben. Das überraschende Ergebnis ist daher, daß der uranhaltige α-strahlende Kern von konzentrischen dunklen Kugelschalen umgeben ist. Im Dünnschliff erscheinen diese Kugelschalen als konzentrische Ringe, die jeweils die Reichweitenenden einer homogenen α-Strahlgruppe bezeichnen.

Fig. 1 gibt ein schematisches Bild, Fig. 2 bis 4 die Mikrophotographien wirklicher Höfe. In Fig. 2 lassen sich die Ringe von Uran bis Ra C′ (letzteres gerade angedeutet), in Fig. 3 die von Po bis Ra C′, in Fig. 4 die von Uran bis Radium erkennen (Po ist angedeutet). Der uranhaltige Kern ist in Fig. 3 und 4 nur schwer erkennbar, er liegt nahezu punktförmig im dunklen Mittelteil. Die Breite der Ringe ist weniger durch individuelle Reichweitenschwankungen, als durch die endliche Ausdehnung

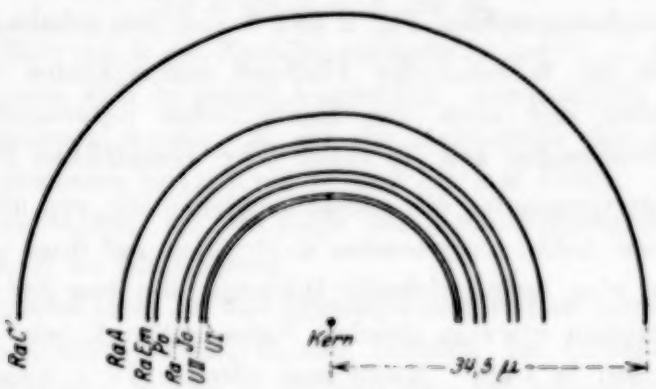


Fig. 1.

der Strahlenquelle bedingt. Allzu kleine Kerne kommen nicht in Betracht, da ihre Strahlungsintensität zu gering wird. Kerne von etwa 0,3 μ Durchmesser (zugehörige Ringbreite etwa 0,3 bis 0,4 μ) enthalten selbst unter der Voraussetzung reinen U_3O_8 nur etwa 10^{-13} g U; sie entsenden daher im Gleichgewicht mit allen Zerfallsprodukten nur rund ein α-Teilchen im Jahr! Nur die Summierung dieser Wirkungen über einige hundert Millionen Jahre ermöglicht heute ihre Beobachtung.

Die Ringhalbmesser lassen sich an vielen Höfen mit einer Unsicherheit von weniger als 0,1 μ messen; dem entspricht eine Genauigkeit von $^1/_3$ Proz. bei Ra C′ und auch bei Jo immer noch von $^2/_3$ Proz. Innerhalb dieser Fehlergrenzen können solche an pleochroitischen Höfen ermittelten Reichweiten den in üblicher Weise durch graphische Subtraktion aus Ionisationskurven [1]) erhaltenen erheblich überlegen sein.

[1]) Man vgl. Fig. 3 bei Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.

Zur Berechnung des Luftäquivalents der im Flußspat gemessenen Reichweiten könnte man das Bremsvermögen des Flußspates heranziehen; wir berechnen statt dessen den Umrechnungsfaktor aus dem sehr genau meßbaren Verhältnis der Reichweiten von Ra C′ in Luft und Flußspat zu $\frac{6{,}61\,\text{cm}}{0{,}00345\,\text{cm}} = 1915$. Bei Anwendung des gleichen Umrechnungsfaktors auf die übrigen Elemente machen wir die vermutlich nicht streng richtige Voraussetzung, daß das Reichweitenverhältnis von der Geschwin-

Fig. 2. Vergrößerung 480fach.

Fig. 3. Vergrößerung 500fach.

Fig. 4. Vergrößerung 665fach.
Pleochroitische Höfe in Wölsendorfer Flußspat.

digkeit unabhängig ist; die vorzügliche Übereinstimmung der so berechneten Luftäquivalente mit den von Geiger gemessenen Luftreichweiten von Jo bis Ra C′ (vgl. Tabelle 1) zeigt jedoch, daß mindestens für den Fall Luft—Flußspat das Verfahren berechtigt ist. Diese Übereinstimmung macht die folgenden Schlüsse beweiskräftig.

Die Beobachtung an den Höfen zeigt einen innersten, dem U I + U II zuzuschreibenden Ring, seine Breite ist rund doppelt so groß als die der übrigen, ein Beweis dafür, daß es sich um zwei eng benachbarte Ringe

handelt; in seltenen Fällen sind auch Andeutungen für eine Aufspaltung in zwei Ringe wahrzunehmen. Der mittlere Halbmesser entspricht einem Luftäquivalent von 2,7 cm; das ist genau der auch sonst bestimmte mittlere Wert der Reichweite von U I + U II. Geiger und Nuttall haben aus der Breite der Ionisationskurve graphisch die Einzelreichweiten zu 2,5 und 2,9 cm geschätzt, die Höfe lehren uns, daß dieser Unterschied erheblich überschätzt worden ist. Beide Werte würden völlig außerhalb des beobachteten Ringes liegen. Man kann aber nunmehr aus dem Vergleich der Breite der äußeren Ringe mit der des innersten die Lage der Teilringe mit großer Genauigkeit festlegen und erhält so für U II

Tabelle 1. Messungsergebnisse an rund 50 Höfen.

1	2	3	4	5
Radioelement	Ringhalbmesser in μ	Luftäquivalent in cm	Luftreichweite nach H. Geiger in cm	Bemerkungen
Ra C″	34,5	[6,61]	6,61	Das Luftäquivalent von 34,5 μ in Flußspat ist zu 6,61 cm angenommen und so der Umrechnungsfaktor 1915 ermittelt worden.
Ra A	23,5	4,50	4,48	
Ra Em . . .	20,5	3,93	3,91	
Po	19,5	3,74	3,72	
Ra	16,9	3,24	3,21	
Jo	15,8	3,03	3,03	
U II	14,4)	2,76	(2,91)	Die beiden Uranringe sind nicht getrennt erkennbar; der resultierende Ring erstreckt sich von 13,85 bis 14,55 μ Halbmesser.
U I	14,0)	2,68	(2,53)	

$R_0 = 2{,}76 \pm 0{,}01$ und für U I $R_0 = 2{,}68 \pm 0{,}01$ cm: d. h. die Reichweite von U I ist 1,5 mm größer, die von U II 1,5 mm kleiner als in den derzeitigen Tabellen angegeben wird.

Nunmehr ist es möglich, die eingangs aufgeworfene Frage nach dem Gültigkeitsbereich der Geiger-Nuttall-Formel auch bei kleinen λ-Werten zu beantworten. Fig. 5 enthält die Ergebnisse. Die Geigerschen Werte sind mit +, die bisher extrapolierten mit (+) eingetragen: ● gibt die Ergebnisse der Hofausmessungen, △ den Jacobsenschen $\lambda_{Ra\,C}$-Wert. Man sieht, daß auch bei kleinen λ die Beziehung zwischen $\log \lambda$ und $\log R_0$ durch eine merklich gekrümmte Kurve dargestellt werden muß. Es bleibt noch eine offene Frage, ob sich nunmehr die Geiger-Nuttall-Gerade als Sekante einer allgemeineren Kurve herausstellen wird, oder ob überhaupt keine strenge einfache Beziehung zwischen λ und R besteht. Die schon von Geiger hervorgehobene Unverträglichkeit der Reichweiten von Ra Em und Po scheint zwar auch durch die Messungen an den Höfen bestätigt zu werden; doch erscheint es noch

nicht ausgeschlossen, daß doch noch ein glatter Kurvenzug durch alle Meßpunkte zu legen ist. Wünschenswert wäre daher eine Neubestimmung von R_0 für Po, da der für eine glatte Kurve erforderliche Wert $R_0 = 3{,}69$ cm, statt jetzt 3,72, merklich außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegt. Nehmen wir an, daß U II nicht völlig aus dem Kurvenzug herausfällt, wie es etwa Ac X tut, so können wir ohne große Unsicherheit aus der neubestimmten Reichweite die Zerfallskonstante λ ermitteln. Wir erhalten (○ in Fig. 5) $\lambda \sim 1{,}8 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{sec}^{-1}$ statt der bis-

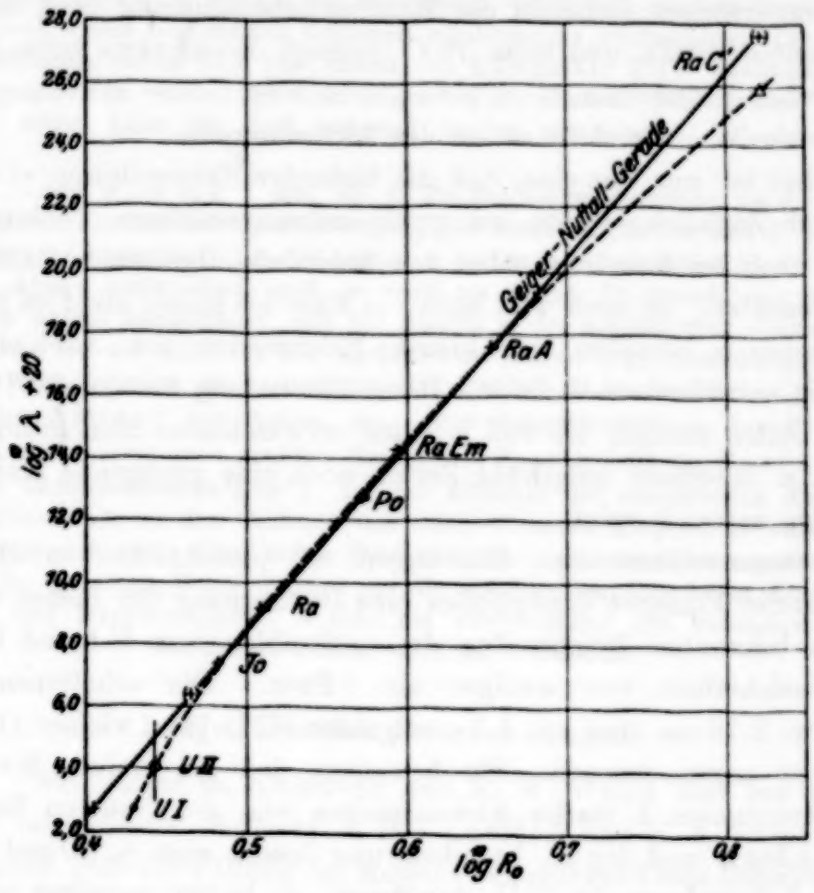


Fig. 5.

her angenommenen $10^{-14}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und als Halbwertszeit 10^8 statt der bisherigen $2 \cdot 10^6$ Jahre.

Die geänderten Werte der Reichweite von U I und U II bedingen in den Tabellen der radioaktiven Konstanten Veränderungen, z. B. ist die Zahl der von einem α-Teilchen auf seiner Bahn erzeugten Ionenpaare $k = 6{,}735 \cdot 10^4 \cdot R_0^{2/3}$ nunmehr für beide Uran Isotope: $1{,}3 \cdot 10^5$; die Anfangsgeschwindigkeiten der α-Strahlen $v = 1{,}025 \cdot 10^9 \cdot R_0^{1/3}$ sind $1{,}42 \cdot 10^9$ cm/sec für U I und $1{,}44 \cdot 10^9$ cm/sec für U II; schließlich ist

das Mengenverhältnis U II : U I im Gleichgewicht 2 bis 4 Proz. statt 0,05 Proz., so daß möglicherweise ein Nachweis des leichteren Isotops in der Analyse positiver Strahlen gelingen kann.

Es wäre natürlich wertvoll, festzustellen, ob auch in den anderen Zerfallsreihen die Beziehung zwischen $\log \lambda$ und $\log R_0$ die gleichen Abweichungen von der Geiger-Nuttall-Formel zeigt, wie in der vorstehend ausschließlich betrachteten Uran-Radiumreihe. Leider besteht zunächst wenig Hoffnung. Beim Thorium ist weder λ noch R_0 bekannt, so daß selbst ein etwaiges Gelingen der Reichweitebestimmung noch nicht viel weiter helfen würde, und beim Th C′ versagt Jacobsens beim Ra C′ so erfolgreiches Verfahren.

Noch schlimmer steht es bei der Aktiniumreihe.

Sicher ist nur das eine, daß die bisherige Extrapolation von Reichweite auf Zerfallskonstante zu größenordnungsmäßigen Fehlern führt. Das ist auch bei Versuchen über den Nachweis allgemeiner Radioaktivität zu beachten. In noch weit höherem Maße als bisher steht zu fürchten, daß etwaige α-Strahlen sehr kleiner Reichweiten sich deshalb jedem Nachweis entziehen, weil die mit ihrer Entsendung verknüpfte Umwandlung zu selten erfolgt, als daß aus den verwendbaren Schichtdicken von wenigen μ innerhalb möglicher Zeiten noch eine genügende Anzahl von α-Strahlen entsandt wird.

Zusammenfassung. Messungen an pleochroitischen Höfen in Wölsendorfer Flußspat ermöglichen eine Bestimmung der bisher nur sehr ungenau bekannten Reichweiten der α-Strahlen von U I und U II mit einer Unsicherheit von weniger als 1 Proz. Die erhaltenen Zahlen 2,68 bzw. 2,76 cm sind um 1,5 mm größer (U I) bzw. kleiner (U II) als die bisher angenommenen. Sie beweisen, daß bei kleinen Werten der Zerfallskonstanten λ starke Abweichungen von der linearen Beziehung zwischen $\log \lambda$ und $\log R_0$ bestehen und lassen eine ~ 50 mal größere mittlere Lebensdauer des U II entnehmen, als bisher vermutet wurde.

Göttingen, I. Physikal. Institut, Juni 1924.

Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 17. Juni 1924.)

Wenn Gasatome oder Partikel eines Moleküldampfstrahles die Oberfläche eines festen Körpers treffen, so werden sie keineswegs reflektiert, sondern kondensieren sich, um nach einem bestimmten Zeitraum wiederum zu verdampfen. Die quantitative Ausführung dieser Idee (die zuerst von Langmuir 1916, unabhängig vom Verf., ausgesprochen wurde) führt zu folgenden Resultaten. Die mittlere Verweilzeit eines Atoms (also die Zeit, während der es adsorbiert bleibt) drückt sich durch die Formel $\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}}$ aus, wo τ_0 die Schwingungsperiode um die Gleichgewichtslage (senkrecht zur Oberfläche), u_0 die Auslösungsarbeit und T die absolute Temperatur bedeuten. Ist die Anzahl ν der in der Zeiteinheit die Oberfläche treffenden Atome nicht allzu groß, so wird sie durch die Anzahl n/τ der verdampfenden Atome kompensiert und die Anzahl n der adsorbierten Atome bleibt unverändert. Ist die Affinität der adsorbierten Atome gegeneinander größer als gegenüber den Teilchen der adsorbierenden Fläche, so beginnt bei $\nu \geq \nu_k$ oder $T \leq T_k$ die Fällung der Atome, und zwar hauptsächlich in der Form von Zwillingen, später aber auch größerer Komplexe (T_k entspricht der Knudsenschen „kritischen Reflexionstemperatur"). Ist die Affinität der adsorbierten Atome zueinander kleiner als zu den Teilchen des adsorbierenden Körpers, so entsteht an der Oberfläche bei nicht allzu hohen Temperaturen eine kompakte monomolekulare Schicht. In derselben Weise gelingt es, die Sublimation der festen Körper und besonders ihre Dissoziation, welche als Vorbereitung des Schmelzvorganges betrachtet werden darf, zu behandeln.

I. Qualitative Betrachtungen.

§ 1. Wie zuerst M. Knudsen und R. W. Wood und vor kurzem mit einer bequemeren Methode J. B. Chariton und N. N. Semenow[1]) gezeigt haben, geht die Fällung der Metalle, wenn irgend eine Dielektrikumfläche von einem Dampfstrahl der Metallatome getroffen wird, nur dann vor sich, wenn die Temperatur T des betreffenden Körpers niedriger als eine kritische Größe T_k ist. Ist $T > T_k$, so bleibt die bombardierte Fläche vollständig rein, als ob die auffallenden Atome sofort zurückspringen oder „reflektiert" würden. Ausgehend von diesen Vorstellungen bezeichnete Knudsen die Temperatur T_k als eine „kritische Reflexionstemperatur" der Atome, und meinte, daß sie bei $T < T_k$ überhaupt nicht reflektiert werden, sondern für immer anhaften.

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 287—291, 1924.

Diese Vorstellung wurde zuerst von Langmuir[1]) einer Kritik unterworfen, der es gezeigt hatte, daß der Effekt der „kritischen Temperatur" ein Resultat der Kondensation der die Oberfläche treffenden Atome und darauffolgender Verdampfung ist, im Zusammenhang mit einer stark ausgesprochenen Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Temperatur. Derselbe Gedanke wurde viel später (unabhängig von Langmuir) von mir ausgesprochen, wobei es gelang, ihn im Einklang mit dem Tatsachenmaterial in eine quantitative Form zu kleiden. Bevor wir zur quantitativen Theorie übergehen, halte ich es für nützlich, ihre qualitative Seite etwas näher zu betrachten, um so mehr, als sie ja auf Vorgänge, die mit Molekülstrahlen nichts zu tun haben, erweitert werden kann.

Stellen wir uns vor, daß der feste Körper nicht durch einen „künstlichen Molekülstrahl" heterogener Teilchen, sondern durch Atome (oder Moleküle) derselben Substanz, die in gasförmiger Phase über der Oberfläche des Körpers existiert, bombardiert wird. Würde nun ein jedes die Oberfläche treffende Atom für immer „anhaften", so müßte der Dampf bald vollständig verschwinden und in die feste Phase übergehen. In Wirklichkeit stellt sich schließlich zwischen den beiden Phasen ein statistisches Gleichgewicht ein, wobei die fortwährende Kondensation des Dampfes durch die fortwährende Verdampfung oder Sublimation des festen Körpers kompensiert wird. Diese Sublimation darf offenbar nicht als eine Reflexion der die Oberfläche treffenden Dampfatome betrachtet werden. Die Sublimation ist vollständig unabhängig von der Anwesenheit des letzteren Vorganges und wird ausschließlich durch den Zustand des gegebenen Körpers, d. h. besonders durch seine Temperatur bestimmt. Dieser Vorgang besteht in einer Absonderung oder Auslösung derjenigen an der Oberfläche sitzenden Atome, die zufällig, dank den Unregelmäßigkeiten der Wärmebewegung, eine zu große und nach außen gerichtete Geschwindigkeit erhalten haben. Nachdem sie einige Zeit in der Dampfphase verweilt hatten, treffen diese Atome endlich wiederum auf die Oberfläche und bleiben an ihr fest haften, um früher oder später wiederum sublimiert zu werden, falls sie während dieser Zeit von anderen Atomen nicht überdeckt und somit ihre Außenlage verlieren würden. Eine solche Überdeckung kann sowohl durch eine Kondensation des Dampfes wegen seiner überschüssigen Dichte als auch gewissermaßen durch eine Diffusion der Oberflächenatome in den Körper hinein realisiert

[1]) Phys. Rev. 8, 149, 1916.

werden. Allerdings wird die Rolle dieser Diffusion nur im flüssigen Zustande von Bedeutung sein, da hier jede Partikel sich fortwährend in bezug auf seine Nachbarn bewegen wird.

§ 2. Diese Vorstellungen können direkt an den Fall angepaßt werden, wo ein festes Dielektrikum durch einen Strahl von Atomen irgend eines metallischen Stoffes bombardiert wird. Es sei bemerkt, daß ein solcher „Molekülstrahl" nichts anderes als einen „Dampfstrahl" darstellt, der von einem erhitzten festen oder flüssigen Körper ins Vakuum fährt. Die Aufgabe kann also auf den Fall zurückgeführt werden, daß ein heißer Dampf einer ganz bestimmten Dichte mit einem kleinen Teil der Oberfläche eines verhältnismäßig kalten Dielektrikums in Berührung kommt. In diesen Bedingungen kann natürlich von einer „Reflexion" der Atome keine Rede sein. Der Stoß an die Oberfläche muß als absolut unelastisch betrachtet werden; es folgt ein Anhaften. Jedes an der Oberfläche des Dielektrikums festgebliebene Metallatom gibt den Partikeln des ersteren seine überschüssige kinetische Energie ab und nimmt an ihrer Wärmebewegung als eine gleichberechtigte Partikel teil. Sofern seine Bindung mit ihnen weniger fest ist als ihre gegenseitige Bindung, ist auch die Wahrscheinlichkeit für das Abreißen dieses Metallatoms größer als die der Partikel des Dielektrikums. Dieses Abreißen hat allerdings nichts zu tun mit der Reflexion und ist in Wirklichkeit eine ebensolche Sublimation oder „Ausstrahlung" wie das Abreißen der Atome von der Oberfläche des erhitzten Metalles. Die Metallatome prallen an die Oberfläche des Dielektrikums mit ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit an und werden nach einiger Zeit wieder ausgelöst, und zwar in allen Richtungen und mit einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung um einen Mittelwert, der der Temperatur des Dielektrikums entspricht. Die Dauer des Anhaftens, also der Zeitraum zwischen dem Aufprallen auf die Oberfläche und der wieder eintretenden Auslösung, muß natürlich in großen Grenzen um einen Mittelwert variieren, der von der Temperatur der Oberfläche und von ihrer Affinität zu den entsprechenden Metallatomen abhängt.

Wird die Oberfläche nicht genügend intensiv bombardiert (nicht in bezug auf die Geschwindigkeit, sondern auf die Anzahl der sie in der Zeiteinheit treffenden Atome), oder ist die „mittlere Verweilzeit" der Metallatome zu klein, so bildet sich an der Oberfläche eine verhältnismäßig undichte monomolekulare Schicht. Da nun dabei die wiederum ausgelösten („reflektierten") Atome entfernt werden und die Intensität des Molekülstrahles unverändert bleibt, wird auch die Schichtdichte

konstant bleiben. Bezeichnen wir die Anzahl der adsorbierten Atome mit n, die Anzahl der auf die betrachtete Oberfläche in der Zeiteinheit einfallenden Atome mit ν, so können wir in erster Annäherung schreiben

$$\nu = \alpha n. \tag{1}$$

Hier ist α ein Proportionalitätsfaktor, der die „Sublimationsgeschwindigkeit" oder vielleicht eher die „Sublimationswahrscheinlichkeit" eines adsorbierten Atoms in der Zeiteinheit mißt. Das Produkt von α mit einer unendlich kleinen Zeit dt, stellt die Wahrscheinlichkeit der wiedermaligen Auslösung eines Atoms in der Zeit dt dar.

Es ist leicht einzusehen, daß die reziproke Größe, nämlich

$$\tau = \frac{1}{\alpha} \tag{1a}$$

nichts anderes wie die oben genannte „mittlere Verweilzeit" der Atome bedeutet.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgend ein Atom, welches im Augenblick $t = 0$ eintraf und haften blieb, zwischen t und $t + dt$ die Oberfläche verlassen wird, beträgt offenbar αdt mal $f(t)$, und zugleich $f(t) - f(t + dt) = -\frac{df}{dt} dt$. Also ist $\frac{df}{dt} = -\alpha f$ und folglich $f = ce^{-\alpha t}$. Die Konstante c wird durch die Bedingung $\int_0^\infty f(t)\,\alpha\,dt = 1$ bestimmt. So bekommen wir $c = 1$, und

$$f(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\alpha t}. \tag{1b}$$

Dasselbe Resultat kann noch in folgender Weise erhalten werden. Wenn wir mit dem Bombardieren aufhören, so müssen die festgehaltenen Atome allmählich nacheinander fortfliegen. Die Änderung ihrer Anzahl mit der Zeit wird durch die Gleichung $dn = -n\alpha dt$, also $\frac{dn}{dt} = -\alpha n$ bestimmt. Die Anzahl der nach der Zeit t an der Oberfläche zurückbleibenden Atome ist gleich der Anfangszahl n_0 multipliziert mit $e^{-\alpha t}$. Man sieht daraus, daß die Zeit τ strenggenommen nicht die mittlere Verweilzeit vom Augenblick des Anpralls, sondern von einem beliebig gegebenen Moment bedeutet[1]).

Die Gleichung (1) gilt nur für genügend kleine Werte von n. Ist die Intensität des bombardierenden Dampfstrahles (ν) oder die mittlere Verweilzeit genügend groß, so erhalten wir keinen stationären Zustand,

[1]) Dasselbe gilt für die Verteilung der freien Weglängen der Moleküle in Gasen.

der einem konstanten n-Wert entsprechen würde. Die Zahl der adsorbierten Atome wird umgekehrt fortwährend wachsen, bis sie einen kritischen Wert n_k erreicht, wo nun die zweite Schicht zu entstehen beginnt. In diesem Augenblick wird sich der Fällungsprozeß des Metalls stark beschleunigen, denn die neuen Atome verbinden sich beim Übergang in die feste Phase nicht mehr direkt mit den Partikeln des Dielektrikums, sondern mit den sie überdeckenden metallischen Atomen. Da die Adhäsionskraft zwischen den letzteren viel größer ist als ihre Affinität zum Dielektrikum, so wird die Sublimationsgeschwindigkeit der zweiten Schicht viel kleiner als die der ersten. Bei einer mehr oder weniger konstanten Zufuhr der metallischen Atome bedeckt sich die erste Schicht verhältnismäßig schnell mit der zweiten, diese mit der dritten usw.

Einem jeden ν-Werte entspricht eine „kritische" Oberflächentemperatur T_k, wo die mittlere Verweilzeit τ genügend groß wird, damit eine Schicht kritischer Dichte n_k gebildet wird. Bei $T > T_k$ entsteht an der Oberfläche des Dielektrikums eine stationäre adsorbierte Schicht, die bald nach der Bombardierung wieder verschwindet, so, als ob sie überhaupt nicht vorhanden wäre. Daher kommt auch die Vorstellung von der „Reflexion" der Atome und von der „kritischen Temperatur der Reflexion".

§ 3. Wir haben oben vermutet, daß die Adhäsionskräfte zwischen zwei Gasteilchen größer wären, als die zwischen einem Gasteilchen (B) und einem Teilchen des festen Körpers A. Dies gilt offenbar in allen den Fällen, wo A ein Dielektrikum, B aber ein Metall ist. Meistens hat man es mit umgekehrten Umständen zu tun. Die Affinität zweier Gasteilchen zueinander ist gewöhnlich kleiner als zu den Teilchen der festen Körper, mit denen das Gas in Berührung kommt. So steht es z. B. beim Kontakt der Luft, des Wasserstoffs, des Kohlendioxyds usw. mit Glas- oder Metallwänden des sie einschließenden Gefäßes. In diesem Falle ist es unwahrscheinlich, daß auf diesen Wänden ein merklicher mehrschichtiger Beschlag, welcher dem durch den Metalldampf gebildeten ähnlich wäre, entsteht, wenn natürlich die Temperatur des Gases nicht so niedrig und seine Dichte nicht so groß ist, um einen gesättigten Dampf darzustellen. In diesem Falle läuft die Adsorption des Gases durch feste Körper auf die Bildung einer monomolekularen oder monoatomaren Schicht hinaus, dessen Dichte, besonders bei niedrigen Temperaturen (der Druck spielt, wie wir später sehen werden, eine untergeordnete Rolle), nicht unbeträchtlich sein kann. Weiter aber geht im allgemeinen der Prozeß nicht. Da die Adhäsion zwischen den Gasteilchen viel kleiner ist als ihre Affinität

zu denen des festen Körpers, so werden die Teilchen der zweiten Schicht, wenn auch eine solche entsteht, viel schwächer an die Oberfläche gebunden als die der ersten. Ihre Verweilzeit ist verhältnismäßig klein oder, mit anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit der abermaligen Auslösung ist beträchtlich, deshalb wird ihre Anzahl unmerklich klein im Vergleich mit der Anzahl der Moleküle in der ersten Schicht.

Dennoch ist hier, ebenso wie im Falle des Kontakts des Metalldampfes mit einer dielektrischen Oberfläche, oder eines festen Körpers mit seinem eigenen Dampf, von einer Reflexion der Dampfteilchen von der Oberfläche des festen Körpers keine Rede, insofern bei der „Reflexion" an den elastischen Stoß gedacht wird. Wie klein auch die mittlere Verweilzeit ist, so springen die Gasmoleküle, wenn sie eine feste Oberfläche (reine oder mit adsorbierten Molekülen bedeckt) treffen, nicht zurück, sondern werden von neuem ausgelöst (oder „sublimiert"), und zwar mit Geschwindigkeiten, die weder der Größe noch der Richtung nach etwas mit ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit zu tun haben. Die gewöhnliche Vorstellung, von welcher die kinetische Gastheorie bei der Ableitung der Formel für den Druck des Gases auf die Gefäßwände ausgeht, also die Vorstellung der elastischen Reflexion der Moleküle, ist ihrem Wesen nach falsch. Wenn man hier zu richtigen Resultaten gelangt, so hängt es damit zusammen, daß der feste Körper und das Gas relativ zueinander als ruhend und ihre Temperatur als gleich betrachtet werden. Unter diesen Bedingungen sind die von neuem ausgelösten Moleküle sowohl der Größe als auch der Richtung ihrer Geschwindigkeit nach ebenso verteilt, als ob sie wirklich von der Oberfläche reflektiert würden. Allerdings würde sich ein gänzlich anderes Bild ergeben, falls man diese Oberfläche in einer bestimmten Richtung mit einem Molekülstrahl bombardierte. Betrachten wir die ausgelösten Moleküle als reflektiert, so erhalten wir schon keine „regelmäßige", sondern eine „diffuse" Reflexion. Diese „diffuse" Natur wird deutlicher bei einer relativen Bewegung des festen Körpers und des Gases, besonders aber wenn das letztere sich in einem hochverdünnten Zustand befindet. Die Gasmoleküle werden nun von einer festen Wand mitgerissen und erhalten bei der „Reflexion" von ihr eine entsprechende Zusatzgeschwindigkeit. Auf diesem Prinzip beruht, wie bekannt, die Einrichtung der Molekularpumpe von Gaede. Was die Größe der Geschwindigkeit betrifft, so muß sie bei den „reflektierten" Molekülen, falls die Temperaturen des Gases und des festen Körpers verschieden sind, sich von der der einfallenden unterscheiden. Diese Eigenschaft wird, wie es scheint, bei sehr niedrigen

Drucken beobachtet (bei gewöhnlichen Bedingungen verschwindet der Temperatursprung an der Grenze der festen Körper wegen beträchtlicher Wärmeleitung des Gases).

Bisher hatten wir die Möglichkeit eines Diffundierens der adsorbierten Moleküle in den Körper hinein beiseite gelassen. Meistenteils geht eine solche Diffusion vor sich, allerdings sehr langsam; dadurch wird nämlich die Gasabsorption bewirkt. Als Diffusionsquelle dient die adsorbierte Schicht, aus welcher die Moleküle teils nach außen heraus-, teils nach innen hineindringen. Die Gleichgewichtskonzentration des absorbierten Gases ist desto größer, je niedriger die Temperatur ist. Da der Diffusionsvorgang, durch den sie erreicht wird, mit sinkender Temperatur stark verlangsamt wird, erfordert die Entgasung eine starke Erwärmung. Ziehen wir nebst der Kondensation und der abermaligen Auslösung der adsorbierten Moleküle noch ihre Diffusion in den Körper hinein (und zurück) in Betracht, so können wir eine Theorie der Adsorption und der Absorption aufbauen, die sowohl auf feste wie auch auf flüssige Körper angewendet werden kann.

II. Quantitative Theorie.

§ 4. Wenden wir uns der quantitativen Seite der Adsorptionserscheinungen zu und stellen wir uns vorläufig vor, daß die Anzahl der adsorbierten Teilchen (n) sehr gering ist im Vergleich mit der Dichte, die einer kompakten monomolekularen Schicht entspricht. Die von ihnen gebildete Schicht möge im Gleichgewicht sein mit der gasförmigen Phase, welche aus n' Teilchen derselben Art besteht. Sehen wir von der Diffusion der adsorbierten Teilchen in den Körper hinein, ebenso wie von der Sublimation des Körpers selbst ab, so kann die Gleichgewichtsbedingung durch eine Gleichung von der Form (1) wiedergegeben werden. Hier bedeutet ν die Anzahl der Gasteilchen, die in der Zeiteinheit die Oberfläche des Körpers S treffen. Diese Anzahl wird durch die Formel

$$\nu = \frac{S}{2V} n' \bar{v} \tag{2}$$

gegeben, wo $\bar{v}$ den Mittelwert der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu S (nach innen gerichtet), V das Gasvolumen bedeuten. Bezeichnen wir die absolute Temperatur des Gases und des Körpers mit T und ziehen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung in Betracht, so erhalten wir

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}};$$

und folglich

$$\nu = \frac{Sn'}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \tag{2a}$$

Nach einem bekannten Satz der statistischen Mechanik ist die Anzahl der Teilchen, deren Koordinaten und Geschwindigkeiten im Phasenelement $d\omega$ eingeschlossen sind, $e^{-\frac{W}{kT}} d\omega$ proportional; W ist die Energie, welche diesem Phasenelement entspricht. Das Integral $\int e^{-\frac{W}{kT}} d\omega$, welches über einen bestimmten Phasenraum Ω verbreitet ist („reduziertes Phasenvolum"), mißt also die Anzahl der Teilchen, deren Koordinaten und Geschwindigkeiten in diesem Raum eingeschlossen sind. Bezeichnen wir die reduzierten Phasenvolumina für ein Teilchen der adsorbierten Schicht und des Gases mit Φ bzw. Φ', so können wir also behaupten $\frac{n}{n'} = \frac{\Phi}{\Phi'}$.

Vom Standpunkt der klassischen statistischen Mechanik (also für nicht zu niedrige Temperaturen) müssen die Geschwindigkeiten in den beiden Phasen vollständig identisch sein, so daß bei Berechnung von $\frac{\Phi}{\Phi'}$ nur die Lage der Teilchen und die damit verbundene potentielle Energie in Betracht gezogen werden. Wir können deshalb für die Gasphase einfach $\Phi' = V$ setzen. Was die adsorbierte Phase betrifft, so sind hier die Verhältnisse etwas verwickelter. Schematisch dargestellt, behält die Energie W einen konstanten Wert $-u_0$ ($u_0 > 0$), bis das „anhaftende" Teilchen oder vielmehr sein Zentrum innerhalb einer Schicht von sehr geringer Dicke δ bleibt. Sie wird Null, sobald die Entfernung des Teilchens von der Oberfläche δ übertrifft. Bezeichnen wir den Flächeninhalt mit S, so erhalten wir $\Phi = S\,\delta e^{\frac{u_0}{kT}}$ und also

$$\frac{n}{S} = \frac{n'}{V} \cdot \delta \cdot e^{\frac{u_0}{kT}}. \tag{3}$$

Eine etwas bessere Annäherung an die wirklichen Bedingungen wird in folgender Weise erhalten [1]). Stellen wir uns vor, daß das adsorbierte Teilchen um seine Gleichgewichtslage in einer zu S senkrechten Richtung mit der Periode τ_0 schwingt (die Schwingungen parallel zu S haben für uns keine Bedeutung). In diesem Falle wird die quasielastische Kraft, die auf ein um die Entfernung z verrücktes Teilchen wirkt, wie bekannt,

[1]) Siehe z. B. Herzfeld, Phys. ZS. **22**, 186, 1921.

durch das Produkt $z \cdot \frac{4\pi^2}{\tau_0^2} m$ ausgedrückt. Die Berechnung der potentiellen Zusatzenergie, die einer solchen Verrückung entspricht, ergibt sich in erster Annäherung (bei kleinen z) zu

$$\Delta u = \frac{2\pi^2}{\tau_0^2} m z^2.$$

Folglich ist die gesamte potentielle Energie $-u_0 + \Delta u$, wo u_0 die Arbeit ist, welche aufgewendet werden muß, um die im Gleichgewicht befindliche adsorbierte Partikel abzureißen. Unter diesen Umständen wird die Größe des „reduzierten Phasenvolumens" durch das Integral

$$\int S e^{\frac{u_0 - \Delta u}{kT}} dz = S \cdot \delta \cdot e^{\frac{u_0}{kT}}$$

ausgedrückt, wo $\delta = \int e^{-\frac{\Delta u}{kT}} dz$. Obgleich in Wirklichkeit dieses Integral nur innerhalb sehr enger Grenzen genommen werden muß, vermögen wir, wegen des sehr raschen Abfalls der Funktion $e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$ beim Anwachsen von z^2, das Integrationsintervall von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erweitern: dies ergibt

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi^2 m}{\tau_0^2 kT} z^2} dz = \tau_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tag{3a}$$

und folglich

$$\frac{n}{S} = \frac{n'}{V} \tau_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{u_0}{kT}}. \tag{3b}$$

Es sei bemerkt, daß bei sehr niedrigen Temperaturen das „reduzierte Phasenvolumen", welches einem adsorbierten Teilchen entspricht, zum Produkt $e^{\frac{u_0}{kT}} \cdot n_0 \cdot h^3$ wird, wo n_0 die Anzahl der Teilchen in der adsorbierenden Schicht und h die Plancksche Konstante ist. Was das reduzierte Phasenvolumen für die Gasteilchen betrifft, so wird es durch $V \cdot \left(\int e^{-\frac{m z^2}{2kT}} m\, dz\right)^3 = V \cdot (2\pi m kT)^{3/2}$ gegeben. Statt (3b) erhalten wir also in diesem Falle die Formel

$$n = n' \frac{n_0 h^3 e^{\frac{u_0}{kT}}}{V (2\pi m kT)^{3/2}}, \tag{3c}$$

die wir allerdings im folgenden nicht mehr brauchen werden.

Aus der Vergleichung der Formeln (3b), (2b) und (1) miteinander ergibt sich ein sehr einfacher Ausdruck für die „mittlere Verweilzeit":

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}}. \tag{4}$$

Die für die Adsorptionserscheinungen bedeutungsvolle Größe τ (oder die ihr reziproke Sublimationswahrscheinlichkeit α) wird also erstens durch die Arbeit, die zum Abreißen des adsorbierten Teilchens notwendig ist (Adsorptionswärme), dann durch die Periode ihrer freien „Wärmeschwingungen" um die Gleichgewichtslage und zuletzt auch durch die Temperatur T der Oberfläche bestimmt. Diese letztere spielt die Rolle eines universellen Faktors, während τ_0 und u_0 die Adsorptionserscheinungen von der chemischen Seite charakterisieren.

Wir bemerken, daß man die Zeit τ auf Grund der Bedingung berechnen kann, daß das Verhältnis von τ zur mittleren Verweilzeit τ' eines Teilchens in der Gasphase (bei Abwesenheit von Zusammenstößen, also bei einem genügend niedrigen Druck) dem Verhältnis der entsprechend reduzierten Phasenvolumina Φ und Φ' gleich sein soll. Was die Zeit τ' betrifft, so wird sie, wie man leicht einsehen kann, durch die Formel

$$\tau' = \frac{V}{S}\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \tag{4a}$$

gegeben, so daß in Wirklichkeit $\frac{n}{n'}$ mit $\frac{\tau}{\tau'}$ identisch wird.

§ 5. Obgleich die Formel (4) unter der Voraussetzung einer undichten monomolekularen (oder monoatomaren) Schicht abgeleitet worden war, gilt sie trotzdem auch für beliebig kompakte Schichten. Dabei ist es aber notwendig, die Veränderung der Abreißarbeit u_0 und der Schwingungsperiode τ_0, welche durch die benachbarten adsorbierten Teilchen bewirkt wird, in Betracht zu ziehen. Wenn diese Teilchen ungleichförmig verteilt sind, so können die Werte von u_0 und τ_0 für verschiedene Teilchen verschieden sein, entsprechend ihrer kleineren oder größeren Entfernung voneinander. Dieser Faktor spielt eine besonders große Rolle, wenn die Affinität der adsorbierten Teilchen (B) gegeneinander viel größer ist als gegen die Teilchen des adsorbierenden Körpers (A), wie z. B. beim Kontakt eines metallischen Dampfes mit einem festen Dielektrikum. Wir bezeichnen die Abreißarbeit und die Schwingungsperiode eines metallischen Atoms (B), welches mit i Atomen derselben Art verbunden ist, entsprechend durch u_i und τ_i. Unter den „verbundenen" Atomen verstehen wir solche, deren Entfernung voneinander kleiner ist, als eine bestimmte Größe d_0, die wir den „effektiven Atomdurchmesser" nennen wollen. Als „isoliert" bezeichnen wir die Atome, deren Entfernung von den nächsten Nachbaratomen größer ist als d_0.

Ist die überschüssige Arbeit, die zum Abreißen irgend eines mit einem einzigen Nachbar verbundenen Atoms nötig ist, Δu_1, so können wir behaupten $u_i = u_0 + i\,\Delta u_1$, und also nach (4)

$$\tau^{(i)} = \tau_i e^{\frac{u_0 + i\,\Delta u_1}{kT}}, \tag{4b}$$

hier bedeutet $\tau^{(i)}$ die „mittlere Verweilzeit" eines Atoms, welches von i Nachbarn umgeben ist. Wir bemerken, daß im Falle einer monoatomaren Schicht die Anzahl i nicht größer als 6 sein kann.

Wir wollen annehmen, daß die Zahl (n) der Atome, die die betrachtete Schicht bilden, klein genug ist gegenüber der maximalen Anzahl (n_{max}) der Atome, die auf dieser Fläche S Platz finden können; setzen wir nun voraus, daß die Verteilung aller dieser Atome auf der Oberfläche des adsorbierenden Körpers vollständig ordnungslos ist, so folgt natürlich noch nicht, daß sie ganz gleichförmig verteilt sind, wobei jegliche Bindung der Atome miteinander ausgeschlossen ist. Tatsächlich ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Entfernung des einen (B)-Atoms von irgend einem der $(n-1)$ übrigen Atome nicht größer ist als d_0, ungefähr gleich $(n-1)\frac{\sigma_0}{S}$, wo $\sigma_0 = \pi d_0^2$ die „effektive Fläche" ist, die ein Atom einnimmt. Dieser Ausdruck ist nur eine Annäherung, da einige dieser effektiven Flächen (Kreise) einander überdecken können. Der dabei auftretende Fehler ist desto kleiner, je kleiner die Gesamtzahl n der adsorbierten Atome ist. Wir können also erwarten, daß bei nicht zu großen n-Werten, die Anzahl der isolierten Atome gleich

$$n_0 = n\left[1 - (n-1)\frac{\sigma_0}{S}\right]$$

und die Anzahl der gebundenen

$$n_1 = n(n-1)\frac{\sigma_0}{S}$$

ist. Obgleich die Frage nach der Anzahl der bindenden Nachbarn noch offen steht, können wir dennoch behaupten, daß sie unter diesen Bedingungen auf 1 hin ausläuft, d. h. daß wir es im Falle der gebundenen Atome mit „Paaren" oder mit „Zwillingen" zu tun haben[1]). Die

[1]) Bei größeren n werden die obengenannten Voraussetzungen ungenügend. Um genauere Formeln zu erhalten, stellen wir uns vor, daß die betrachteten n Atome nicht auf einer Fläche, sondern in einer sehr dünnen Schicht mit der Dicke l verteilt sind, und daß das $(n+1)^{te}$ Atom derselben Art diese Schicht passiert. Dann beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es keinen Zusammenstoß erleidet, $e^{-\frac{l}{\lambda}}$, wo $\lambda = \frac{Sl}{\sigma_0 n}$ die „mittlere freie Weglänge" bedeutet. Die

Bildung solcher „Zwillinge" ist nicht nur durch die ordnungslose Lagerung der Atome bedingt. In Wirklichkeit suchen die Nachbaratome dank ihrer Kohäsionskräfte sich zu nähern und die Grenze, durch welche wir den „isolierten" Zustand vom „gebundenen" künstlich getrennt hatten, zu überschreiten. Sofern die Bewegung der Atome auf der adsorbierenden Fläche keinen Energieaufwand erfordert, können wir die adsorbierte Schicht als ein sozusagen zweidimensionales Gas, welches aus zweiatomigen, meistens dissoziierten Molekeln besteht, betrachten. Die Dissoziationsarbeit ist offenbar gleich Δu_1 (siehe oben). Was die Wahrscheinlichkeit des assoziierten (gebundenen) Zustandes anlangt, so verhält sie sich zu derjenigen, die einer ganz zufälligen Atomverteilung entspricht, wie $e^{\frac{\Delta u_1}{kT}} : 1$. Dieser Umstand kann in den obengenanten Formeln zur Geltung kommen, wenn wir den effektiven Atomflächeninhalt σ_0 durch

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{\Delta u_1}{kT}} \tag{5}$$

ersetzen.

Somit erhalten wir für die Anzahl der gebundenen „assoziierten" Atome den folgenden Ausdruck (wenn wir $n - 1$ durch n ersetzen):

$$n_1 = \frac{n^2 \sigma}{S}. \tag{5a}$$

Die übrigen $n_0 = n - n_1$ Atome können wir für dissoziiert (isoliert) halten. Beträgt die Verdampfungswahrscheinlichkeit eines isolierten Atoms

---

Wahrscheinlichkeit dafür, daß es i Zusammenstöße erleiden wird, drückt sich durch die Formel

$$p_i = \int e^{-\frac{x}{\lambda}} \frac{dx_1}{\lambda} \int e^{-\frac{x_2 - x_1}{\lambda}} \frac{dx_2}{\lambda} \dots \int e^{-\frac{l - x_i}{\lambda}} \frac{dx_i}{\lambda}$$

aus, wo $0 \leqq x_1 \leqq x_2 \leqq \dots \leqq x_i \leqq l$, also

$$p_i = \left(\frac{l}{\lambda}\right)^i \frac{e^{-\frac{l}{\lambda}}}{i!}.$$

Wie leicht einzusehen, entspricht diese Wahrscheinlichkeit im betrachteten Falle der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom von i Nachbarn in der Entfernung $\leqq d_0$ umgeben ist. Die Anzahl solcher Atome beträgt also $n_i = n\left(\frac{\sigma_0 n}{S}\right)^i \frac{e^{-\frac{\sigma_0 n}{S}}}{i!}$. Für die Anzahl der „isolierten" und der „gekoppelten" Atome bekommen wir $n_0 = e^{-\frac{\sigma_0 n}{S}}$ bzw. $n_1 = \frac{\sigma_0 n^2}{S} e^{-\frac{\sigma_0 n}{S}}$.

$\alpha = \frac{1}{\tau}$, und die eines gebundenen (bei der unveränderten Lage des anderen) $\alpha' = \frac{1}{\tau'}$, so ist die Gesamtzahl der adsorbierten Atome, die in der Zeit dt die Fläche verlassen, gleich $(\alpha n_0 + \alpha' n_1)dt$. Bezeichnen wir die Anzahl der Atome, die in der Zeiteinheit die Fläche S treffen, mit ν, so kommen wir zur folgenden Differentialgleichung für n:

$$\frac{dn}{dt} = \nu - \alpha n_0 - \alpha' n_1,$$

oder nach (5a), wenn wir den Ausdruck $(\alpha - \alpha')\frac{\sigma}{S}$ mit β bezeichnen $(\beta > 0)$,

$$\frac{dn}{dt} = \nu - \alpha n + \beta n^2. \tag{6}$$

Im Falle eines stationären Zustandes ist $\frac{dn}{dt} = 0$ und also

$$n = \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\beta\nu}}{2\beta}. \tag{6a}$$

Die zweite Lösung $n = \frac{1}{2\beta}\left(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta\nu}\right)$ hat keinen physikalischen Sinn, da sie bei $\nu = 0$, $n = \frac{\alpha}{\beta}$ statt $n = 0$ ergibt. — Dennoch behält der Ausdruck (7) seine Bedeutung nur so lange, bis $\alpha^2 - 4\beta\nu \geqq 0$, d. h. $\nu \leqq \frac{\alpha^2}{4\beta}$. Wird nun $\nu > \frac{\alpha^2}{4\beta}$, so werden die Wurzeln des Trinoms auf der rechten Seite von (6) imaginär und die Derivierte $\frac{dn}{dt}$ ihrem Wesen nach positiv.

Übertrifft also die Intensität des die Fläche S bombardierenden Molekülstrahles (also die Anzahl ν der in der Zeiteinheit einfallenden Atome) den kritischen Wert

$$\nu_k = \frac{\alpha^2}{4\beta}, \tag{7}$$

so wird der stationäre Zustand der adsorbierten Schicht unmöglich. Seine Dichte muß fortwährend wachsen, und wir erhalten die Erscheinung der Fällung eines Metalls auf der betrachteten Fläche. Die angeführte Größe ν_k ist eine Funktion der Temperatur, da die Koeffizienten α und β

von ihr abhängig sind. Umgekehrt entspricht einem ν-Wert eine bestimmte „kritische" Temperatur T, wenn $\nu = \frac{\alpha^2}{2\beta}$ wird.

Mit Hilfe der Formeln (4), (4b) und (5) erhalten wir die folgende Beziehung zwischen T und ν

$$e^{\frac{u_1}{kT}}\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1} e^{-\frac{Ju_1}{kT}}\right) = \frac{S}{4\sigma_0 \nu \tau_0}. \tag{7a}$$

Bei der kritischen Temperatur erreicht die Dichte der adsorbierten Schicht ihren Maximalwert, der noch beim stationären Zustande existieren kann,

$$\frac{\tau_k}{S} = \frac{\alpha}{2\beta S} = \frac{1}{2\sigma_0\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1} e^{-\frac{Ju_1}{kT}}\right)}. \tag{7b}$$

Wir bemerken zunächst, daß diese Dichte im Vergleich mit demjenigen Maximum, welches der engsten Atompackung entspricht, sehr klein ist. Bezeichnen wir die kleinste Entfernung zwischen zwei Nachbaratomen („wirklicher Atomdurchmesser") mit δ_0 und setzen wir voraus, daß ein jedes Atom von sechs anderen umgeben ist, so finden wir die kleinste Fläche, die einem Atom dabei zukommt, $\frac{\sqrt{3}}{2}\delta_0^2 = 0{,}87\,\delta_0^2$, während die in der Schicht „kritischer" Dichte $2\pi d_0^2\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1} e^{-\frac{Ju_1}{kT}}\right)$, also ungefähr siebenmal größer als die vorhergehende ist. Wären die adsorbierten Atome gleichmäßig verteilt, so würde auch die Dichte, die durch (7b) bestimmt wird, vollständig ungenügend sein, um die Fällung eines Molekularstrahls hervorzubringen (denn bei der mittleren Entfernung zwischen den Atomen $\sqrt{2\pi}\,d_0 = 2{,}3\,d_0$ müßten sie „isoliert" bleiben und äußerst schnell verdampfen). Die assoziierten Atome, die langsam sublimiert werden, dienen deswegen als Kondensationskerne; es sind also zunächst solche Zwillinge, die das erste Assoziationsstadium darstellen.

Isolierte Atome spielen beim kritischen Moment noch keine Rolle; die Vergrößerung ihrer Anzahl ist hauptsächlich nur insofern von Bedeutung, als damit ein viel schnelleres Anwachsen der Anzahl der Zwillinge verbunden ist. Weiter bilden sich noch größere Komplexe und der Fällungsprozeß kann sogar nicht näherungsweise durch die Gleichung (6) wiedergegeben werden, da sie nur isolierte und gepaarte Atome in Betracht zieht. Allerdings muß bis zum „kritischen Moment" diese Gleichung die Tatsachen wiederspiegeln. In erster Annäherung dürfen

wir in den Formeln (7a) und (7b) vom Gliede $\frac{\tau_0}{\tau_1} e^{-\frac{\Delta u_1}{kT}}$ im Vergleich zu 1 absehen. Dieser Umstand erleichtert die empirische Prüfung unserer Theorie. Wie die Experimente von N. N. Semenow und G. B. Chariton gezeigt haben[1]), ist die kritische Fällungstemperatur von Cadmium auf eine Pizeinoberfläche bei $\nu = 2 \cdot 10^{17}$ auf 1 cm² gleich -70^0 C $= 203^0$ K, und sinkt um 5^0, wenn ν um zwei vermindert wird (an den Rändern der Platte). Schreiben wir die Formel (7a), oder besser die vereinfachte Formel

$$e^{\frac{u_1}{kT}} = \frac{S}{4\sigma_0 \tau_0 \nu} \tag{8}$$

bei zwei verschiedenen ν- und T-Werten, so ergibt sich

$$e^{\frac{u_1}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{\nu_2}{\nu_1},$$

d. h.

$$u_1 = k \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{\nu_2}{\nu_1}. \tag{8a}$$

Setzen wir hier die empirischen ν- und T-Werte ein und behaupten $k = 2$ (was einer Energie u_1 in Grammkalorien in bezug auf ein Grammatom entspricht), so erhalten wir $u_1 = 11000$, also 11 kcal/Mol. Wir erinnern daran, daß diese Zahl nicht den isolierten, sondern den gepaarten Atomen zugehört. Der Größenordnung nach steht sie äußerst nahe den Sublimationswärmen der Metalle, ist aber, wie auch zu erwarten war, einigemal kleiner als diese (so sind z. B. die Sublimationswärmen der Na, K und Cd bzw. 26, 23 und 32 kcal/Mol).

Setzen wir diesen u_1-Wert in die Formel (8) ein und nehmen wir an $\nu = 2 \cdot 10^{17}$ bei $T = 203$, so erhalten wir

$$\sigma_0 \tau_0 = \frac{e^{-27}}{8 \cdot 10^{17}} = 2{,}5 \cdot 10^{-30}.$$

Der Größenordnung nach ist die effektive Fläche σ_0 gleich 10^{-16} cm², was $\tau_0 \sim 10^{-14}$ entspricht. In Wirklichkeit ist die Schwingungsperiode der Atome in festen Körpern von der Größenordnung 10^{-13} sec. Dieser Unterschied erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß wir u_1 zu groß angenommen haben, weil das Verhältnis $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ nicht genügend genau aus empirischen Daten bekannt ist. Nehmen wir z. B. $\frac{\nu_2}{\nu_1} = 1{,}9$ statt 2, so

[1]) l. c.

erhalten wir $u_1 = 10200$ gcal, und $\tau \sim 10^{-13}$ sec. Es sei bemerkt, daß die effektive Dicke der adsorbierten Schicht (δ), welche aus der Formel (3a) berechnet werden kann, im betrachteten Falle (Atome des Cd) bei $\tau = 10^{-13}$ und $T = 200$ ungefähr 10^{-9} cm beträgt.

§ 6. Die obige Theorie kann auf eine ganze Reihe von Erscheinungen, die mit der Gasadsorption und der Sublimation der festen Körper in Verbindung stehen, angewandt werden. Die detaillierte Behandlung dieser Erscheinungen überlassen wir einer nächsten Arbeit, wollen aber hier eine kurze Übersicht davon in Verbindung mit diesen oder jenen Modifikationen der Theorie geben, die zur Behandlung der entsprechenden Frage erforderlich sind.

a) Adsorption der Gase. In dem Falle, daß solche Gase wie Luft mit den Metallen oder anderen festen Körpern in Berührung kommen, also wenn die Gasmoleküle eine größere Affinität zum festen Körper als zueinander besitzen, bildet sich, wie schon im § 3 gezeigt wurde, eine monomolekulare Schicht, deren Dichte hauptsächlich durch die Temperatur des Körpers und zum Teil durch den Druck des Gases bestimmt wird. In diesem Falle binden sich die Gasmoleküle nicht miteinander; ja sogar, da sie einen bestimmten Oberflächenteil S einnehmen, stören sie das Anhaften derjenigen Moleküle, welche die schon „besetzten" Oberflächenstücke treffen. Bezeichnen wir mit σ_0 die Fläche, die durch ein Molekül besetzt, oder sozusagen „abgeschirmt" wird. Sind dann n Moleküle auf S adsorbiert, so werden von den ν eintreffenden Molekeln in Wirklichkeit nur $\nu \frac{S - n\sigma_0}{S} = \nu\left(1 - \frac{\sigma_0}{S} n\right)$ haften bleiben. Bezeichnen wir die mittlere Verweilzeit wie früher durch $\tau\left(= \frac{1}{\alpha}\right)$, so erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung in der folgenden Form:

$$\nu\left(1 - \frac{\sigma_0}{S} n\right) = \frac{n}{\tau},$$

woraus

$$n = \frac{1}{\frac{\sigma_0}{S} + \frac{1}{\nu\tau}}. \tag{9}$$

Wenden wir die Formeln (2b) und (4) auf die Berechnung von ν und τ an, und ziehen wir in Betracht, daß der Druck eines Gases, das aus n' Molekülen im Volumen V besteht, $p = \frac{kn'T}{V}$ ist, so erhalten wir

für die Schichtdichte $\frac{n}{S}$ als Funktion der Temperatur und des Druckes den folgenden Ausdruck:

$$\frac{S}{n} = \sigma_0\left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p\sigma_0\tau_0}\right) e^{-\frac{u_0}{kT}}. \tag{9a}$$

Man sieht also, daß bei einer genügend niedrigen Temperatur die Anzahl der adsorbierten Moleküle sich ihrem Maximalwert $\frac{S}{\sigma_0}$ nähert, was einer kompakten monomolekularen Schicht entspricht, während dabei eine sehr weite Druckänderung keinen merklichen Einfluß auf n ausübt. Die Abhängigkeit von n vom Drucke beginnt unter solchen Bedingungen merklich zu werden, wenn der Ausdruck $\frac{\sqrt{2\pi k m T}}{p\tau_0\sigma_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}$ nahe 1 wird.

So zeigen auch die Experimente von Langmuir, daß eine kompakte monomolekulare Luftschicht, die bei den niedrigsten Drucken (von der Größenordnung eines tausendstel Millimeters Quecksilber, also 1 dyn/cm²) eine Wolframfläche bedeckt, erst bei etwa 3000° K zu verdampfen anfängt. Nehmen wir an

$$\frac{1}{\tau_0\sigma_0}\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p} e^{-\frac{u_0}{kT}} \sim 1,\ \tau_0 \sim 10^{-13},\ \sigma_0 \sim 10^{-16},\ p \sim 1,\ k = 1{,}3 \cdot 10^{-16}$$

und

$$m = \frac{30}{6 \cdot 10^{23}} = 5 \cdot 10^{-23}$$

(Masse des Luftmoleküls), so erhalten wir $e^{-\frac{u_0}{kT}} \sim 10^{-12}$, folglich $\frac{u_0}{kT} \sim 28$ und (bei $T = 3000$) $u_0 \sim 170$ kcal/Mol. Diese Größe ist offenbar etwas zu hoch (da die Sublimationswärme des Wolframs 150 kcal beträgt), scheint aber nicht zu weit von der Wirklichkeit entfernt zu sein. Leider fehlen uns noch empirische Daten, um die Theorie quantitativ zu prüfen. In Wirklichkeit wird der Prozeß verwickelter wegen der Diffusion des adsorbierten Gases ins Innere des festen Körpers und durch chemische Reaktionen, die im Falle der zwei- oder vielatomigen Moleküle und besonders beim Vorhandensein mehrerer Gase, in der adsorbierten Schicht vorgehen. Die nähere Betrachtung dieser Kontaktprozesse, deren Mechanismus zuerst von Langmuir aufgeklärt und erforscht wurde, wollen wir zunächst übergehen.

b) Die Sublimation fester Körper. Die Oberflächenschicht eines jeden festen Körpers darf bei Abwesenheit fremder adsorbierter Teilchen selbst als eine adsorbierte Schicht der ganzen Masse des Körpers

gegenüber betrachtet werden. Allerdings ist eine solche Vorstellung etwas künstlich und unbestimmt, da sich kein scharfer Unterschied zwischen den „äußersten" und den von ihnen überdeckten „tiefer" gelegenen Teilchen bemerkbar macht. Wir sehen zunächst von den zusammengesetzten Körpern ab, da hier die Sublimation meistens mit Dissoziation der Moleküle verbunden ist. Bezeichnen wir die Anzahl der Atome, die von der Oberfläche S sublimiert werden können, durch n. Wir bemerken, daß das Verhältnis $\frac{S}{n} = \sigma_0$ die Fläche, welche einem solchen Atom zukommt, darstellt. Die Anzahl der Atome, die in der Zeiteinheit die Oberfläche tatsächlich verlassen, ist, wie früher, gleich $\frac{n}{\tau} = \frac{S}{\sigma_0 \tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}$, wo τ_0 und u_0 wie vorher die Schwingungsperiode bzw. die Sublimationswärme bezeichnen. Da nun diese Anzahl der Zahl ν der sich in derselben Zeit an der Oberfläche S kondensierenden Atome gleich ist, und da $\nu = \frac{Sn'}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{Sp}{\sqrt{2\pi m k T}}$, wo p den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T bezeichnet, so erhalten wir die folgende Beziehung zwischen p und T:

$$p = \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{\sigma_0 \tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}. \tag{10}$$

Diese Formel stellt wahrscheinlich nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit dar, denn sie führt zu viel zu kleinen Werten für das Produkt $\sigma_0 \tau_0$. So haben wir z. B. (nach Landolt) beim Cd $\left(m = \frac{112}{6 \cdot 10^{23}}\right)$ für $T = 471°\,\mathrm{K}$, einen Druck $p_1 = 0{,}00027$ und für $T = 533°\,\mathrm{K}$ $p_2 = 0{,}0132$ (mm Quecksilber). Setzen wir diese Werte in die Formel (10) ein, so erhalten wir $\frac{u_0}{k} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 16000$, was 32 kcal/Mol (im Einklang mit den thermodynamischen Ergebnissen) entspricht. Daraus finden wir $\sigma_0 \tau_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-32}$; ist nun $\tau \sim 10^{-13}$, so erhält man für σ_0 $10^{-18}\,\mathrm{cm}^2$[1]).

[1]) Die Theorie der Sublimation der festen Körper wurde von vielen Autoren entwickelt und ist kürzlich von Herzfeld (l. c.) präzisiert worden. Die entsprechenden Formeln aber ergeben viel schlimmere Resultate, als die unsrige. So ergibt z. B. die Herzfeldsche Formel $p = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{\tau_0^3 \sqrt{kT}} e^{-\frac{u_0}{kT}}$ (wo die Größe σ_0 überhaupt nicht vorkommt) für die Schwingungsperiode τ_0-Werte von der Größenordnung 10^{-5} sec.

§ 7. Die Wärmebewegung der Atome in festen Körpern wird gewöhnlich wie ein Schwingen um gewisse Gleichgewichtslagen, die relativ zueinander unveränderlich bleiben, betrachtet. Diese Anschauung ist aber ganz unzutreffend, besonders bei hohen Temperaturen. Die Tatsache, daß feste Körper sich sublimieren, zeigt nun an, daß die oberflächlichen Atome wegen der Ungleichförmigkeiten der Wärmebewegung eine so große Energie bekommen können, daß sie ihre Gleichgewichtslage ganz verlassen und, von den Nachbaratomen sich abreißend, in die Gasphase übergehen.

Dasselbe muß aber offenbar nicht nur von den oberflächlichen, sondern auch von den inneren Atomen, welche das Kristallgitter des festen Körpers bilden, gelten. In diesem Falle haben wir es mit einem Prozeß von „innerer Sublimation" oder Dissoziation des festen Körpers zu tun. Die Atome, welche zufällig von ihrer Gleichgewichtslage sich zu weit entfernen, können zwischen anderen Atomen im „dissoziierten Zustande" bleiben und dann einen anderen freigewordenen Platz besetzen. Da die Arbeit u_0, welche für das Abreißen eines Atoms aus der entsprechenden Ruhelage notwendig ist — d. h. die Dissoziationsarbeit — viel geringer als die Sublimationsarbeit ist, muß der Dissoziationsvorgang bei denselben Temperaturen viel lebhafter sein als der Sublimationsvorgang.

Wir wollen vorläufig annehmen, daß die mittlere Zeit τ, während der jedes Atom um dieselbe Gleichgewichtslage schwingt, also denselben Platz besetzt, mit seiner Schwingungsperiode τ_0 durch dieselbe Formel (4) verbunden ist, die wir oben für die oberflächlichen (adsorbierten) Atome abgeleitet haben, also daß

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}}.$$

Solange die Anzahl der dissoziierten Atome (n') im Vergleich mit der Anzahl der gebundenen (n) sehr klein ist, muß der Einfluß der Dissoziation auf die Eigenschaften des betreffenden Körpers — besonders auf seine Festigkeit — gering bleiben. Wird aber n' mit steigender Temperatur in bezug auf n vergrößert, so bekommen wir ganz andere Verhältnisse. Die undissoziierten Atome werden nicht mehr imstande sein, das Kristallgitter des Körpers zusammenzuhalten, sondern dieses wird allmählich unter weiterer Zufuhr von Wärme (bei konstanter Temperatur) zerfallen. Es ist ganz offensichtlich, daß dieser Vorgang nichts anderes als das Schmelzen des entsprechenden Körpers bedeutet. Wir können also behaupten, daß die Dissoziation der festen

Körper eine „Vorbereitung des Schmelzvorganges" ist. Die dissoziierten Atome bilden sozusagen eine flüssige Phase, welche nicht oberflächlich, sondern im ganzen Volumen des Körpers mit der festen Phase im Gleichgewicht steht.

Daraus folgt, daß die Dissoziationsarbeit u_0 (auf ein Grammolekül bezogen) mit der Schmelzwärme des betreffenden Körpers und die „kritische" Temperatur T_0, bei welcher der Zusammenbruch des Kristallgitters beginnt, mit der Schmelztemperatur identisch sein müssen.

Obgleich wir noch nicht imstande sind die beiden Größen u_0 und T_0 theoretisch zu berechnen, genügt die obige Vorstellung, um eine allerdings nur qualitative Beziehung zwischen ihnen zu erhalten. — Die Anzahl der Schwingungen, welche jedes Atom um dieselbe Gleichgewichtslage macht, bevor es dissoziiert wird (oder eine neue Gleichgewichtslage annimmt), muß offenbar bei der Schmelztemperatur sehr gering werden. Bezeichnen wir diese Anzahl (welche von der Grössenordnung von einigen Einheiten sein muß) mit i, so haben wir, nach der Formel (11), $\frac{u_0}{kT} = \log i \sim 1$, oder wenn u_0 in gcal/Mol ausgedrückt ist,

$$\frac{u_0}{2T} \sim 1,$$

was die wohlbekannte Troutonsche Regel ist. In der nachstehenden Tabelle sind die experimentellen Daten für einige Substanzen angeführt und die entsprechenden Werte von i berechnet.

	Argon	K	Cd	Hg	Pt	NaCl
u_0	270	610	1540	570	5300	8000
T_0	83	331	593	235	1052	1083
i	5	2,5	3,2	3,4	12	16

Bei $T < T_0$ bleiben die dissoziierten Atome im statistischen Gleichgewicht mit den undissoziierten (verbundenen). Das heißt, daß die Anzahl der ersteren (n') mit der Anzahl (n) der letzteren im konstanten Verhältnis steht. Dieses Verhältnis muß offenbar dem Verhältnis $\frac{\tau'}{\tau}$ der mittleren Zeiten, welche dem dissoziierten bzw. verbundenen Zustande eines Atoms entsprechen, gleich sein. Bei nicht zu hohen Temperaturen, d. h. bei geringer Dissoziation, muß daher τ' klein im Vergleich mit τ bleiben. Wir können uns also vorstellen, daß nach einer

Zeit τ (welcher einer Anzahl $e^{\frac{u_0}{kT}}$ von regulären Schwingungen um dieselbe Gleichgewichtslage entspricht) jedes Atom seinen alten Platz im Kristallgitter verläßt, um sogleich einen neuen ihm nächststehenden Platz einzunehmen. Dieser neue Platz muß gewiß schon vorher oder jedenfalls zu derselben Zeit, frei werden.

Wir sehen also, daß nicht nur in Gasen und Flüssigkeiten, sondern auch in festen Körpern jedes Atom sich allmählich im ganzen Raume, welcher von diesem Körper eingenommen ist, bewegen muß. Diese Bewegung oder dieser „Platzwechsel" der Atome kann als eine Art von Diffusion betrachtet werden. Bezeichnen wir den mittleren Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Plätzen (Gleichgewichtslagen) eines Atoms mit d, so muß nach der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung der Diffusionskoeffizient $D = \frac{d^2}{6\tau}$ gleich $\frac{kT}{f}$ sein, wo f den Koeffizienten der Reibungskraft $f \cdot v$, die auf ein mit einer (mittleren) Geschwindigkeit v sich bewegendes Atom wirkt, bezeichnet. Im Falle der elektrolytisch leitenden Kristalle, wie z. B. NaCl, kann dieser Koeffizient aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden. Solche Rechnungen sind vor kurzem durch direkte Experimente (von Hevesy[1]) bestätigt worden, indem dieser Forscher die Diffusion eines radioaktiven Isotops des Bleis (Ra B) in gewöhnliches Bleichlorid gemessen hatte. In diesem Falle beträgt der Diffusionskoeffizient D $8 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^2 \cdot Tag^{-1}}$ $\sim 10^{-13}\,\mathrm{cm^2 \cdot sec^{-1}}$ bei einer Temperatur von $20^0\,\mathrm{C} = 293^0\,\mathrm{K}$, und $2{,}7 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm^2 \cdot Tag^{-1}} = 3 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{cm^2 \cdot sec^{-1}}$ bei $T = 300^0\,\mathrm{C} = 573^0\,\mathrm{K}$. Setzen wir, nach der Formel (11), $D = \frac{d^2}{6\tau} = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}$, so erhalten wir aus diesen Daten $u_0 = 15\,\mathrm{kcal/Mol}$ und $\frac{d^2}{6\tau_0} = 9 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm^2 \cdot sec.^{-1}}$. Die Schmelzwärme des Bleichlorids beträgt in Wirklichkeit nur 5,91 kcal/Mol, ist also etwa 2,6 mal kleiner als der obige Wert. Man muß aber beachten, daß der letztere sich auf den Nullpunkt bezieht, während der erstere für die Schmelztemperatur des $PbCl_2$ (500^0 C) gilt. — Setzen wir d gleich dem Abstande zwischen den nächsten Pb-Ionen im Kristallgitter des $PbCl_2$, also $d = 5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$, so ergibt sich für die entsprechende Schwingungsperiode $\tau_0 = 2{,}3 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{sec}$, was dem empirischen Wert sehr nahe kommt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **2**, 148, 1920.

In der Hevesyschen Notiz sind noch einige (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnete) Werte des Diffusionskoeffizienten D für Steinsalz angeführt, welche aber von ihm nicht direkt geprüft werden konnten. Es ist z. B. für die Temperaturen $T = 20^0$ C, 150^0 C, 626^0 C und 800^0 C: $D = 3 \cdot 10^{-18}$, $6 \cdot 10^{-16}$, $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, 10^{-3} cm^2 . Tag^{-1}. Setzen wir $D = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}$, so ergibt sich aus den zwei ersteren Werten von D und T $u_0 = 11$ kcal/Mol, aus den zweiten und dritten $u_0 = 42$ kcal/Mol und aus den dritten und vierten $u_0 = 5{,}5$ kcal/Mol. Die Tatsache, daß wir keinen konstanten Wert für u_0 bekommen (es sei bemerkt, daß die Schmelzwärme von NaCl 8 kcal/Mol beträgt), scheint mir nicht gegen unsere Theorie, sondern gegen die Richtigkeit der angeführten „experimentellen" (d. h. aus der Leitfähigkeit berechneten) Daten zu sprechen. Wie auch die wirkliche Abhängigkeit zwischen D und T aussehen darf, es ist aber ganz sicher, daß sie hauptsächlich durch den Faktor $e^{-\frac{u_0}{kT}}$ charakterisiert werden muß.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung.

Von **H. Vogt** in Heidelberg-Königstuhl.

(Eingegangen am 16. Juni 1924.)

Eine Untersuchung der Massenverhältnisse von Doppelsternen spricht dafür, daß das Russell-Diagramm die Entwicklung der Sterne darstellt und die einzelnen Sterne im Verlauf der Entwicklung stark an Masse abnehmen.

In seiner Arbeit „On the Relation between the Masses and Luminosities of the Stars“ [1]) kommt Eddington zu Ergebnissen, die weitgehende Änderungen in den bisherigen Anschauungen über die Entwicklung der Sterne bedeuten. Er findet, daß sich die absolute Leuchtkraft der Sterne als ein und dieselbe Funktion ihrer Massen darstellen läßt, ganz unabhängig davon, ob es Riesen- oder Zwergsterne sind und folgert daraus, daß die Verteilung der Sterne in dem bekannten Russell-Diagramm nicht durch die verschiedenen Sterndichten, sondern die verschiedenen Sternmassen bedingt ist. Das Russell-Diagramm kann deshalb auch nicht, wie man bisher annahm, den Entwicklungsgang von Sternen mit konstanter Masse darstellen. Es bleiben nach Eddington nur folgende zwei Möglichkeiten: 1. Entweder bleibt die Masse der Sterne im Verlauf der Entwicklung innerhalb der Beobachtungsgrenzen konstant, dann hat das Russell-Diagramm nichts mit dem Entwicklungsgang der Sterne zu tun; 2. oder aber das Diagramm stellt den Entwicklungsgang der Sterne dar, dann muß die Masse der Sterne infolge Strahlung im Verlauf der Entwicklung stark abnehmen [2]).

Ein Mittel, nun zu entscheiden, welche von diesen beiden Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, dürften die Doppelsterne bieten. Denn ist die zweite Erklärung die richtige, so muß man finden, wenn man längs des Russell-Diagramms fortschreitet, daß das mittlere Massenverhältnis der helleren zur schwächeren Komponente von Doppelsternen sich immer mehr dem Werte 1 nähert. Einerseits ist nämlich nach Eddington, wenn M die Gesamtmasse, $1 - \beta$ das Verhältnis von Strahlungsdruck zur Gravitationskraft, μ das Molekulargewicht und T_e die effektive Temperatur bedeutet, die absolute Leuchtkraft eines Sternes

[1]) Monthly Notices **84**, Nr. 5.

[2]) Es wird zwar in jedem Falle ein Stern infolge Ausstrahlung mit der Zeit an Masse abnehmen, aber wir wissen nicht, ob die Lebensdauer eines Sternes so groß ist, daß sein Massenverlust im Verlauf der Entwicklung wirklich von Bedeutung ist.

gleich $L = \text{const} \cdot M^{7/3}(1-\beta)^{2/3}\mu^{4/3}T_e^{4/3}$, andererseits ist die Massenabnahme dM eines Sternes in der Zeiteinheit proportional der von ihm ausgehenden Strahlungsenergie, und folglich ist $\frac{dM}{M}$ oder die Massenabnahme in Bruchteilen der Gesamtmasse für einen Stern um so größer, je größer seine Masse ist. Dann muß aber auch $\frac{M_h}{M_s}$, das Massenverhältnis von hellerer zu schwächerer Komponente eines Doppelsternes, mit fortschreitender Entwicklung immer kleiner werden, sich immer mehr dem Werte 1 nähern, und denselben Verlauf wird natürlich auch das durchschnittliche Massenverhältnis von Doppelsternen zeigen, wenn man für diese Doppelsterne längs des Russell-Diagramms fortschreitet.

Ich habe nun daraufhin eine Liste von 85 Doppelsternen mit bekannter absoluter Helligkeit und bekanntem Spektraltypus untersucht, die in dem Lick Observatory Bulletin Nr. 343 enthalten ist. Hinzugefügt habe ich noch die Doppelsterne, welche in der oben erwähnten Arbeit von Eddington angeführt werden, d. h. soweit sie nicht schon unter den 85 Systemen sind.

Der Gang der Untersuchung ist folgender: Da für die benutzten Doppelsterne nicht die Massen (mit wenigen Ausnahmen), sondern nur die absoluten Helligkeiten und Spektren durch die Beobachtung bekannt sind, machte ich von der Eddingtonschen Beziehung zwischen Masse und absoluter Leuchtkraft Gebrauch. Zunächst verwandelte ich die visuellen absoluten Helligkeiten mit Hilfe der von Eddington in den Monthly Notices **77**, 605 gegebenen Tafel III in bolometrische und reduzierte diese wieder durch Anbringung der Korrektion $-2\log_{10}(T_e/5200)$ auf die effektive Temperatur 5200, wobei mir T_e durch das Spektrum gegeben war. Dann entnahm ich der Eddingtonschen Tafel I, Monthly Notices **84**, 310, die den bolometrischen Helligkeiten entsprechenden Massen und bildete mit Hilfe dieser das mittlere Massenverhältnis, welches den einzelnen Spektralklassen entspricht, wenn man die Systeme nach dem Spektrum der helleren Komponente ordnet. Die folgende Tabelle gibt unter $\frac{M_h}{M_s}$ das auf dem beschriebenen Wege gefundene mittlere Massenverhältnis von Doppelsternen als Funktion des unter S_h gegebenen Spektraltyps der helleren Komponente. Die Anzahl der für die einzelnen Spektralklassen benutzten Doppelsterne gibt die letzte Spalte der Tabelle.

Man sieht, daß das mittlere Massenverhältnis von Doppelsternkomponenten längs des Russell-Diagramms sich immer mehr dem Werte 1

nähert, wie es die zweite Erklärung dieses Diagramms verlangt. Heraus fällt eigentlich nur die B-Klasse. Weshalb die B-Klasse herausfällt, dürfte sich bei dem wenig ausgedehnten Material nicht entscheiden lassen. Es kann sich um eine zufällige Auswahl von Systemen mit besonders großem Massenverhältnis handeln, wahrscheinlicher aber ist es, daß die

	S_h	$\frac{M_h}{M_s}$	n		S_h	$\frac{M_h}{M_s}$	n
Riesen	M	18,4	2	Zwerge	A	1,6	9
	K	2,7	6		F	1,3	23
	G	1,9	9		G	1,25	18
	F	3,0	5		K	1,23	11
	B	4,6	8		M	1,19	2

B-Sterne überhaupt kein normales Durchgangsstadium in der Sternentwicklung darstellen[1]). Was den etwas großen Wert 3,0 für die F-Riesensterne betrifft, so ist er hauptsächlich auf einen Stern α Urs. min. mit dem Massenverhältnis 10,1 zurückzuführen. Würde man diesen ausschließen, so ergäbe sich statt 3,0 der Wert 1,7.

Um zu untersuchen, ob die zweite Erklärung des Russell-Diagramms die richtige ist, kann man vielleicht auch noch einen Schritt weitergehen. Ist sie richtig, so muß nämlich nicht nur das mittlere Massenverhältnis von Doppelsternen längs des Russell-Diagramms abnehmen, sondern es muß auch die Abnahme des mittleren Massenverhältnisses mit der mittleren Massenabnahme der helleren Komponente in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen, das dadurch gegeben ist, daß in jedem Zeitmoment das Verhältnis der Massenabnahmen von hellerer und schwächerer Komponente $\frac{dM_h}{dM_s}$ eines Doppelsternsystems proportional dem Verhältnis der absoluten Leuchtkräfte $\frac{L_h}{L_s}$ sein muß. Zum Vergleich gibt deshalb die nächste Tabelle für die Zwergsterne (die ja am stärksten in dem benutzten Material vertreten sind) unter M_h die den einzelnen Spektralklassen entsprechenden und aus den Beobachtungen abgeleiteten mittleren Massen der helleren Doppelsternkomponenten, unter $\frac{M_h}{M_s}$ wieder das aus den Beobachtungen abgeleitete Massenverhältnis und unter $\left(\frac{M_h}{M_s}\right)$ das Massenverhältnis, welches man erhält, wenn man sich einen Doppelstern denkt, dessen hellere

[1]) Vgl. den Aufsatz von Kienle, Naturw. **12**, 469, 1924.

Komponente in der Spektralklasse *A* die Masse 2,5 besitzt und dessen Massenverhältnis gleichzeitig 1,6 ist, dessen beide Komponenten dann im weiteren Verlauf der Entwicklung stets proportional ihrer Leuchtkraft an Masse abnehmen und dabei der Proportionalitätsfaktor dadurch festgelegt ist, daß die hellere Komponente auch in den Spektralklassen *F*, *G*, *K*, *M* die unter M_h gegebenen Massenwerte annimmt.

S_h	M_h	$\frac{M_h}{M_s}$	$\left(\frac{M_h}{M_s}\right)$
A	2,5	1,6	1,6
F	1,5	1,3	1,2
G	1,0	1,25	1,10
K	0,7	1,23	1,06
M	0,4	1,19	1,04

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Massenverhältnissen ist jedenfalls so gut, als man bei dem wenigen der Untersuchung zugrunde gelegten Material nur erwarten kann.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß das Ergebnis dieser Untersuchung sehr dafür spricht, daß diejenige Erklärung des Russell-Diagramms die richtige ist, welche annimmt, das Russell-Diagramm stellt den Entwicklungsgang der Sterne dar, und die einzelnen Sterne nehmen im Verlauf ihrer Entwicklung stark an Masse ab.

Königstuhl-Sternwarte, Juni 1924.

Notiz zu einer Beobachtung von Marshall Holmes am Faraday-Effekt.

Von **Walther Gerlach** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 27. Juni 1924.)

Die von Marshall Holmes beschriebene Trägheitserscheinung bei dem magneto-optischen Faraday-Effekt in Flüssigkeiten ist durch physiologische Effekte vorgetäuscht.

Als „a new phenomenon“ beschreibt kürzlich Marshall Holmes[1]) folgende Beobachtung: Man erzeugt in normaler Weise den Faraday-Effekt (magnetische Drehung der Polarisationsebene im longitudinalen Magnetfeld); der Drehwinkel sei φ_1; bei plötzlicher Aufhebung des magnetischen Feldes geht die Polarisationsebene nicht in ihre ursprüngliche Lage $\varphi = 0$ zurück, sondern zunächst über diese Lage hinaus bis zu $-\varphi_2$; $|\varphi_2| < |\varphi_1|$; dann kehrt sie um und nimmt konstant $\varphi = 0$ wieder ein. Dieser Effekt soll nur in einer Flüssigkeit hoher Viskosität (z. B. Glycerin) beobachtet werden.

Da die Existenz eines solchen Effekts im Hinblick auf die Richtungstheorien magneto-optischer Effekte von großer Wichtigkeit wäre, wurde eine Nachprüfung[2]) vorgenommen.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in Rohre gebracht, welche in dem Felde eines Elektromagnets lagen. Zur Beobachtung der Drehung wurde eine Savartsche oder eine Soleilsche Platte in einer improvisierten, sehr lichtstarken Polarisationsanordnung verwendet. Die mit Planplatten verschlossenen Flüssigkeitsgefäße hatten Längen zwischen 10 und 50 cm; die Feldstärken wurden bis maximal ~ 1500 Gauß variiert, also in dem in Betracht kommenden Produkt $l.H^2$ beide Faktoren. Die größten Drehungen lagen zwischen 4 und 5°. Die meisten Versuche wurden mit der als Halbschattenplatte verwendeten Soleilschen Doppelplatte ausgeführt.

Es wurde ganz generell folgendes beobachtet: Der genannte Effekt trat stets — und nur dann — ein, wenn die Beleuchtungsstärke unterhalb einer gewissen Größe lag. Hierbei war es gleichgültig, ob die Drehung φ_1 klein, oder ob — bei großer Drehung φ_1 — die Beleuchtungsstärke klein war; der Effekt kann aber nur reell sein, wenn er bei großer Drehung, d. h. nach stärkerer magnetischer Beanspruchung des Mediums, auch größer ist.

---

[1]) Phil. Mag. **46**, 335, 1923, Nr. 272.

[2]) Herr stud. B. Wrede führte diese Versuche sehr sachverständig aus.

Von den Versuchen, welche nun mit Glycerin (97 Proz.) angestellt wurden, um zu zeigen, daß es sich bei dem genannten Phänomen um einen rein physiologischen Effekt, eine auf Ermüdung und Kontrastwirkung beruhende Erscheinung handelt, seien folgende erwähnt. Zunächst wurde eine große Doppelplatte verwendet, so daß die beiden zu vergleichenden Flächen sehr ausgedehnt waren. Dann beobachtete man nur unmittelbar an der Grenze der beiden Hälften beim Ausschalten des Magnetfeldes eine an die von Holmes beschriebene erinnernde Erscheinung, während am äußeren Rande ein entgegengesetzter Effekt aufzutreten scheint; doch gelang es mir nicht, eindeutig festzustellen, in welcher Art die Helligkeitsänderungen verlaufen: die Erscheinung verschwindet sofort bei jeder Akkommodationsänderung. Sodann wurde eine Anordnung getroffen, mit welcher das Gesichtsfeld während der Wirkung des Magnetfeldes verdunkelt war und erst unmittelbar nach der Ausschaltung des Feldes freigegeben wurde: Man sah nichts von dem Effekt, die beiden Hälften erschienen stets in der gleichen Helligkeit des Halbschattens. Ferner wurde eine Blende mit scharfer geradliniger Kante unmittelbar an der Halbschattenplatte angebracht und langsam — während dauernder Beobachtung der Drehung und ihres Zurückgehens durch Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes — vor den im Felde aufgehellten Teil des Gesichtsfeldes geschoben. Der Effekt nahm mit abnehmender Größe dieses Teiles zunächst zu. Wurde aber die sich aufhellende Fläche gänzlich abgedeckt, also nur noch der im Magnetfeld sich verdunkelnde Teil beobachtet, so nahm die Helligkeit dieses Teiles bei Ausschalten des Feldes sofort ihren normalen mittleren („Halbschatten"-) Wert an, ohne daß auch nur das geringste Überschreiten dieser Helligkeit und nachfolgendes Zurückgehen beobachtet wurde, ganz unabhängig von allen Bedingungen des Versuchs und besonders von der Beleuchtungsstärke.

Schließlich wurde durch Temperaturänderung zwischen 0 und 25° C die Viskosität des Glycerins verändert: niemals konnte ein reeller Effekt beobachtet werden.

Daß Holmes den Effekt nur an manchen Flüssigkeiten beobachtete, hängt nicht mit deren Struktur, sondern nur indirekt mit der wechselnden Größe der Drehung, direkt mit der Stärke der Aufhellung zusammen.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut, Juni 1924[1]).

[1]) Anm. b. d. Korr.: Während der Drucklegung wurde ich auf die Mitteilung der Herren M. Sende und G. Wiarda (Phys. ZS. **25**, 278, 1924) aufmerksam, welche zum gleichen Ergebnis kamen. Da obige Versuche die der genannten Herren zum Teil ergänzen, wurde von einer Zurücknahme meiner Notiz abgesehen.

Über einen Zusammenhang zwischen der chemischen Affinität und den infraroten Spektren der chemischen Verbindungen.

Von **A. Balandin** in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1924.)

Wie bekannt, besitzen die Salze zwei Eigenschwingungen im infraroten Teil des Spektrums (Doppelbanden). In der Abhandlung wird gezeigt, daß die Bildungswärme dieser Verbindungen mit der zunehmenden Differenz ihrer Eigenschwingungen abnimmt. Es wird eine Entwicklung des Kosselschen Molekülmodells versucht, nach der das Molekül periodische Zustände von Krisen erleidet.

Der Begriff der Affinität verschiedener Atome zueinander ist vielleicht die wichtigste Verallgemeinerung in der physikalischen Chemie. Teils thermodynamisch, teils phänomenologisch können mit ihr solche Größen wie die Wärmetönungen der Reaktionen (Nernst), das elektrochemische Potential, der Dampfdruck der anfänglichen und resultierenden Stoffe, die Kontraktion bei dem chemischen Vorgange, die Adsorption und Koagulation der Kolloide (Schilow) und die elektrolytische Dissoziation (Thomson, Kossel) verbunden sein.

Aber bis in die neueste Zeit wurde die Affinität nur experimentell bestimmt. Hätten wir ein passendes Modell der Moleküle — d. h. wäre uns im voraus die Lage der elektrischen Ladungen und Massen und auch die Bewegung aller Komponenten der Moleküle gegeben —, so hätten wir die Möglichkeit, die Größe der Affinität zu berechnen nach Methoden, die den astronomischen ähnlich sind, durch spezielle Vorstellungen, z. B. die quantentheoretischen ergänzt[1]).

Aber auch jetzt, da wir noch kein universelles Modell solcher Art haben, wird es vielleicht nicht ohne Interesse sein, einen Versuch zu machen, um die Affinität mit solchen fundamentalen, charakteristischen Eigenschaften der Moleküle in Beziehung zu setzen, welche nur von dem mechanischen Aufbau der Moleküle abhängen. Eine solche fundamentale Eigenschaft haben wir in der Eigenfrequenz der Moleküle.

Wie die Forschungen der letzten Jahrzehnte gezeigt haben, bestimmt die Größe ν, aus den optischen Daten entnommen, die meisten Eigen-

[1]) Solche Rechnungen haben, wie bekannt, N. Bohr (Wasserstoffmolekülmodell) und Born mit seinen Mitarbeitern (Kristallgittertheorie) versucht.

schaften des festen Körpers, z. B. die spezifische Wärme (Einstein, Nernst-Lindemann, Debye), den Wärmeausdehnungskoeffizienten (Grüneisen), die Siedetemperatur (Lindemann, Koref), die elastischen Eigenschaften (Einstein, Madelung, Born) usw.

In diesen Rechnungen wird gewöhnlich für ν nur ein mittlerer summarischer Wert angenommen. Aber die unmittelbare optische Beobachtung von Linien im infraroten Teil des Spektrums — die Methode der Reststrahlen von Rubens — zeigt, daß eine einzige Bande nur für Elementarmetalle beobachtet wird, wogegen Verbindungen zweier verschiedener Ionen gewöhnlich Doppelbanden geben.

Was die Beziehung ihrer Wellenlänge zu der chemischen Zusammensetzung des Stoffes betrifft, so ist bemerkt worden, daß mit der Vergrößerung des Molekulargewichts für verschiedene Verbindungen die Schwingungen langsamer werden. Aber alle Versuche, diese zwei Größen miteinander zu verbinden, haben keine guten Resultate gegeben. Als Beispiel sei die Bornsche Formel[1]) für die mittlere Wellenlänge der Eigenschwingung angeführt:

$$\lambda = 3{,}14 \cdot \sqrt{\mu_1 \mu_2 / \varrho},$$

wo die μ die Atomgewichte und ϱ die Dichte bedeuten. Diese mittlere Eigenschwingung kann man auch namentlich aus den oben genannten Beziehungen von Born, Einstein, Nernst u. a. berechnen, die aber auch nur eine einzige Größe liefern.

Ein und dieselben Ionen in verschiedenen Verbindungen, z. B. $K^{\cdot}$ in KCl und in KBr, geben keine gleichen Banden, was nach Born nur von der Verschiedenheit des Abstandes und der geometrischen Anordnung aller Elektronen und Kerne abhängt. Dieses Fehlen der Additivität verdunkelt den Zusammenhang zwischen den Eigenschwingungen und den Atomgewichten, gibt aber, wie weiter gezeigt wird, einen wichtigen Hinweis auf die Affinität der Moleküle.

Der Gedanke, daß die Wärmetönung von einer für die Verbindung charakteristischen Wellenlänge abhängt, wurde schon bald nach der Entdeckung der Wichtigkeit der Strahlungsenergie im Mechanismus der Naturvorgänge ausgesprochen.

Bekanntlich hängen, prinzipiell in der Nernstschen Isochoregleichung

$$\log K = -\frac{U_0}{4{,}56\,T} + \left(\sum n\, 1{,}75 \ln T + \sum n \frac{\varepsilon}{4{,}57} T\right) + \left(\sum n i\right),$$

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 536, 1919.

die zwei letzten Glieder von der Schwingungszahl ab (spezifische Wärmen nach Einstein-Debye, die chemische Integrationskonstante nach Stern-Tetrode können berechnet werden).

Nur die wichtigste Größe U_0 hat keinen theoretischen Grund und es waren mehrere Versuche gemacht, sie auf quantentheoretischem Wege zu bestimmen, d. h. sie mit einer Eigenschwingung zu verknüpfen.

So hat Stark schon im Jahre 1910 diese Beziehung in der Form

$$U = JNh\nu$$

gegeben, wo U die Wärmetönung, h die Plancksche Konstante, ν eine für den resultierenden Körper charakteristische Eigenfrequenz, N die Avogadrosche Zahl, J das thermische Äquivalent der Arbeit bedeuten. Nach dieser Formel ist die ausgestrahlte „Wärme" von einer bestimmten „Farbe".

Dann ist noch die von Haber abgeleitete Gleichung

$$\psi = \frac{U}{NJ} = h\nu_1 - h\nu_2$$

bekannt, wo ν_1 die Frequenz des anfänglichen, ν_2 die Frequenz des resultierenden Stoffes ist. Diese Beziehung ist von Heydweiller[1]) an einem einzigen Beispiel, der Bildung des Wassers, geprüft worden.

Alle diese Formeln sind Verallgemeinerungen des Einsteinschen photochemischen Gesetzes.

In dieser Arbeit möchte ich zeigen, daß alle experimentellen Tatsachen, die bis jetzt bekannt sind, darauf hindeuten, daß die Affinität oder die Bildungswärme eines festen Stoffes (als eines kondensierten Systems) eine Funktion der Differenz seiner Eigenfrequenzen ist. Diese Beziehung hat ein negatives Vorzeichen, und wenn wir genug Zahlenwerte haben, können wir von einer Beziehung der Form

$$U = K - c\nu_i \qquad (1)$$

reden, wo U den Wärmeeffekt der Bildung der Verbindung aus Atomen und K und c Konstanten bedeuten. ν_i ist hier

$$\nu_i = \nu_1 - \nu_2 = \frac{v}{\lambda_2} - \frac{v}{\lambda_1},$$

und ν_1 und ν_2 sind die Zahlenwerte der Schwingungen der Doppelbanden als Reststrahlen beobachtet.

---

[1]) Heydweiller, Ann. d. Phys. **48**, 681, 1915.

Wenn wir die genannte Formel auch nur wie eine empirische betrachten, so können wir sie uns doch durch folgende Vorstellungen verständlich machen.

Man kann für festgestellt halten, daß die binären festen Verbindungen immer zwei Banden im infraroten Teil des Spektrums geben.

Machen wir nach Nernst, Born, Rubens, Schaefer und Schubert die Annahme, daß jede Bande aus der Schwingung seines eigenen Ions entsteht, so müssen wir zu der Überzeugung gelangen, daß z. B. bei Chlornatrium die Linie $47\,\mu$ der Schwingung des Natriumions, und die Linie $52\,\mu$ der des Chlorions entspricht. Rotation ist des festen Zustandes der Verbindung wegen ausgeschlossen.

Wir wollen das Kosselsche Molekülmodell annehmen.

Die Kerne haben auf der Figurenachse eine Gleichgewichtslage. Unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Abstoßungen und Elektronenanziehungen können sie sich aber aus ihr entfernen. Sie werden dann Schwingungen um die Gleichgewichtslage ausführen. Wir nehmen an, daß diese Kernschwingungen nach der Figurenachse erfolgen.

Die auf die Kerne wirkende Kraft kann als quasielastisch angenommen werden (diese Vorstellung wird nur der Vereinfachung halber eingeführt). Solche Annahmen macht man gewöhnlich[1]) bei der Berechnung der Bandenspektren. Wir wollen jetzt den Abstand zwischen den Kernen betrachten. Dieser Abstand R wird aus zwei Teilen zusammengesetzt: einem unveränderlichen Gliede, nämlich dem Abstande zwischen den Ruhepunkten beider Kerne R_0 und aus veränderlichen Gliedern, die eine Funktion der Zeit t und der beiden Eigenschwingungen ν_1 und ν_2 sind:

$$R = R_0 + A\cos 2\pi\nu t + B\cos 2\pi\nu_2 t \ldots \qquad (2)$$

Es sind viele Erscheinungen bekannt, die uns anzunehmen zwingen, daß die Schwingungen keine harmonischen sind, und deshalb muß die Formel verwickelter sein, weil wir nicht genau das Gesetz der Wirkung der Kraft kennen.

Wir wollen die Frage stellen: Wie oft befinden sich die Kerne in dem größten Abstande voneinander? Anschaulichkeitshalber wollen wir die Fig. 1 betrachten. Auf der Abszissenachse ist die Zeit, auf der Ordinatenachse die Lage der beiden Ionen auf der Schwingungslinie aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß sich die maximale Entfernung der Kerne nach der Frequenz richtet, die mit der Frequenz der Interferenz-

[1]) Zum Beispiel A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 1922.

stöße beider Schwingungen proportional ist. Aber diese letzte Frequenz ist gleich der Differenz

$$\nu_l = \nu_1 - \nu_2. \tag{3}$$

Daraus folgt, daß wenn man verschiedene Arten von binären Molekeln nimmt, ihre Komponentenatome sich desto öfter in der maximalen Entfernung befinden, je größer die Differenz der Ioneneigenschwingungen ist.

Das Bohr-Kosselsche Molekülmodell ist absolut beständig, und die kleinen Abweichungen der positiven Kerne (nach Bjerrum überschreitet ihre Amplitude etwa 2 Proz. R_0 nicht) haben keinen Einfluß auf die Beständigkeit der Moleküle.

Das Resultat wird ein völlig anderes, wenn das Molekül sich in irgend einem Kraftfelde befindet. Dieses Kraftfeld kann durch die An-

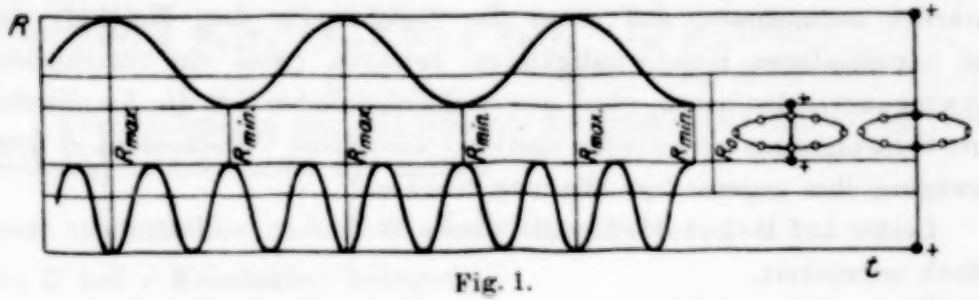


Fig. 1.

wesenheit anderer Moleküle entstehen und dann sind Stöße, elektrische und magnetische Einflüsse, Adsorption und Emission von Energie u. dgl. möglich.

Ich mache hier die folgende Annahme, die als ein Postulat angesehen werden kann: Für verschiedene analog gebaute Verbindungen sind jene Moleküle weniger beständig, in denen der Abstand zwischen den Ionen öfter am größten wird.

Das geschieht sicherlich infolge der Asymmetrie der rücktreibenden Kraft, die auf die Kerne wirkt.

Auch aus den Ergebnissen von mehreren anderen Arbeiten kann man analoge Schlüsse ziehen. Z. B. erinnern wir uns an die Debyesche[1]) Forderung der Asymmetrie der Bindung für die Erklärung des Ausdehnungskoeffizienten, die Resultate der Schaeferschen[2]) Messungen der infraroten Spektren, wo er auch diese Asymmetrie fordert; dasselbe folgt aus

[1]) „Ohne asymmetrisches Kraftgesetz kann ein Körper keinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen." Debye, Zustandsgleich. und Quantenhyp., S. 21 ff. Leipzig, B. G. Teubner, 1913.

[2]) Clemens Schaefer, Ann. d. Phys. **67**, 407, 1922.

der Arbeit von Richarz[1]) über die Abweichung der spezifischen Wärmen von Gasen vom Werte $3R$ bei hohen Temperaturen. Die Vereinigung aller dieser Tatsachen fordert Schaefer[2]). Das hier ausgesprochene Postulat muß, scheint mir, auch zu der Reihe der hier genannten Tatsachen gehören.

Das in einem Kraftfelde befindliche Molekül erleidet periodische Zustände von Krisen. Weniger beständig sind solche Lagen der Kerne, die der maximalen Entfernung der Kerne entsprechen. In verschiedenen Verbindungen des gleichen Typus werden solche Molekeln beständiger, deren Ionenschwingungen am meisten zusammenstimmen, am meisten harmonisch sind.

Es ist interessant, daß Akademiker N. N. Beketoff schon im Jahre 1864 einen Fingerzeig für diese Vorstellung gegeben hat[3]): „Es ist sehr natürlich anzunehmen, daß wenn die Teilchen (in dem Molekül) sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen (weil sie verschiedene Schwingungszahlen haben, oder, was wahrscheinlicher ist, die Amplituden ihrer Schwingungen verschieden sind), so wird diese Verschiedenheit ihrer Bewegung ihre gegenseitige Bindung trennen."

Leider hat Beketoff niemals diesen Gedanken vollständiger theoretisch entwickelt.

Man muß etwas näher auf den Begriff der Beständigkeit eingehen. Die Beständigkeit oder Stabilität der Moleküle kann mit der Arbeit gemessen werden, die erforderlich ist, um dieses Molekül zu zertrümmern. Dann wird die Beständigkeit durch eine genau definierte Zahl gegeben. Es ist unserer Willkür vorbehalten, in welche Teile wir das Molekül zerlegen werden. Nehmen wir gleichförmig die Zahlenwerte derjenigen Arbeit an, die zur Trennung in Elementaratome notwendig sind, aus welchen sie gebaut ist. Diese Zahlen sind am besten bekannt, weil man praktisch besonders aus Elementen und nicht aus anderen Teilen (Kernen, Elektronen) die Energie der Bildung der chemischen Verbindungen experimentell mißt.

So kann man die Beständigkeit der Moleküle durch die Arbeit messen, die nötig ist, um sie in Atome zu zerteilen. Aber diese Arbeit ist gleich der Affinität der Atome zueinander. Wenn wir sie mit der Avogadroschen Zahl und dem Wärmeäquivalent der Arbeit multi-

---

[1]) F. Richarz, Wied. Ann. **48**, 709, 1893.

[2]) Clemens Schaefer, Ann. d. Phys. **67**, 407, 1922.

[3]) Untersuchungen über die Verdrängung usw. 1864, S. 94. Festschrift, Charkow 1905.

plizieren, bekommen wir die Bildungswärme der chemischen Verbindungen, insofern wir kondensierte Systeme im Nernstschen Sinne betrachten.

So finden wir, daß die Bildungswärme der Verbindung logisch mit der Differenz der Eigenschwingungszahlen verbunden sein muß:

$$U = \mathfrak{F}(\nu_1 - \nu_2), \tag{4}$$

indem mit steigenden Werten von $\nu_1 - \nu_2$ die Größe U sich verkleinert:

$$\frac{\partial U}{\partial (\nu_1 - \nu_2)} < 0. \tag{5}$$

Die Formel (5) ist das Hauptresultat der gemachten Annahmen.

Zerlegen wir $\mathfrak{F}(\nu_1 - \nu_2)$ in eine Reihe, so bekommen wir Glieder, die nach wachsenden Potenzen der Differenz $\nu_1 - \nu_2$ geordnet sind.

$$U = U(0) + m_1(\nu_1 - \nu_2)\mathfrak{F}'(0) + m_2(\nu_1 - \nu_2)^2\mathfrak{F}''U(0) + m_3(\nu_1 - \nu_2)^3\mathfrak{F}'''U(0) + \cdots \tag{6}$$

Vernachlässigen wir alle Glieder, die größer sind als die der ersten Ordnung, so bekommen wir endlich

$$U = K - c(\nu_1 - \nu_2),$$

wo K und c Konstanten bedeuten [1]).

Es ist a priori klar, daß für die Prüfung dieser Formel nur analog gebaute Verbindungen in Frage kommen, d. h. solche Verbindungen, in denen sich die gleiche Zahl der Valenzelektronen und Atome befindet, z. B. Verbindungen verschiedener einwertiger Metalle mit einem und demselben Halogen; das ist der einfachste Fall.

Die Bildungswärmen solcher Verbindungen sind sehr gut bekannt, meistens aus den Messungen von Thomsen und Berthelot. Sie sind z. B. in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen zu finden [2]). Der Einfluß der Temperatur auf die Bildungswärme der festen Salze ist ein sehr kleiner. Überall kann man ohne bemerkenswerten Fehler $A = U$ setzen [3])[4]).

---

[1]) Wenn auch diese Formel auf klassisch-mechanischem Wege abgeleitet wird, so glaube ich, daß auch eine quantentheoretische Erklärung des Resultats möglich ist. Man hat sich nur der Lorentzschen und der quantentheoretischen Erklärung des Zeemaneffekts zu erinnern.

[2]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen. Berlin 1923.

[3]) Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539, 1919.

[4]) Nernst, Die experimentellen und theoretischen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918.

Was die Werte der Eigenschwingungszahlen betrifft, so gibt es eine sehr kleine Zahl von Messungen von E. v. Bahr[1]), Berechnungen von Burmeister[2]) aus der Formel der spezifischen Wärmen von Nernst-Lindemann[3]). Rubens zusammen mit Hollnagel[4]) und Wartenburg[5]) haben die Reststrahlen der festen Halogensalze beobachtet. Alle diese Zahlen sind vor 1914 erhalten. Von 1914 bis 1922 sind Messungen von Schaefer und Schubert[6]) veröffentlicht worden, die die Werte von Reststrahlen für feste Sulfate, Carbonate, Nitrate, Chlorate usw. enthalten. Die Genauigkeit der Messungen ist keine sehr große im Vergleich z. B. mit der Genauigkeit im sichtbaren oder im Röntgen-Gebiet des Spektrums. So fand Rubens für Chlornatrium:

	λ_1	λ_2	$\nu_1 - \nu_2$
Aus einer Versuchsserie im Jahre 1910 . . .	55,6 μ	46,9 μ	$0{,}791 \cdot 10^{12}$
„ „ „ „ „ 1914 . . .	54,2 μ	47,5 μ	$0{,}799 \cdot 10^{12}$.

Aber die Differenzen $\nu_1 - \nu_2$ sind konstant genug. Im folgenden werden verschiedene Verbindungen besonders betrachtet.

I. Chloride. Für feste Chloride sind folgende Werte von λ und U bekannt, und die Differenz $\nu_1 - \nu_2$ kann aus der Formel

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{v}{\lambda_1} - \frac{v}{\lambda_2}$$

berechnet werden. Hier ist $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec die Lichtgeschwindigkeit.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
1	Chlorkalium . . .	62,0	70,3	$0{,}572 \cdot 10^{12}$	105,7	R. u. H.
2	Chlornatrium . .	47,3	54,2	$0{,}792 \cdot 10^{12}$	97,9	R. u. W.
3	Chlorsilber . . .	58,8	130,4	$2{,}800 \cdot 10^{12}$	29,0	N. u. L.

Die zwei vorletzten Spalten enthalten die Größen $(\nu_1 - \nu_2)$ und U. Wenn Formel (5) sich richtig erweist, müssen mit dem Steigen der Zahlen in einer Spalte die Zahlen der anderen absinken, was hier, wie es ersichtlich ist, auch der Fall ist. Außerdem ist für Chloride bekannt:

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
4	Chlorammonium .	46,3	54,0	$0{,}924 \cdot 10^{12}$	76,0	R. u. H.
5a	Chlorwasserstoff .	3,40	3,55	$3{,}720 \cdot 10^{12}$	22,0	B.

[1]) Mandersloot, Jahrb. d. Rad. u. El. **18**, 1, 1916.
[2]) Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589, 1913.
[3]) Conseil Solvay. Halle 1912.
[4]) Rubens u. Hollnagel, Berl. Ber. 1910, S. 26.
[5]) Rubens u. Wartenburg, ebenda 1914, S. 169.
[6]) Schaefer u. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916; **55**, 577, 1918.

Diese zwei letzten Zahlen können streng genommen mit den ersten dreien nicht verglichen werden, da die Bildungswärme des Chlorammoniums durch $N + 4H + Cl$ gegeben ist, und sie für $NH_4 + Cl$ sicherlich höher sein muß, weil die Verbindung NH_4 endothermisch und im freien Zustande unbekannt ist. Für Chlorwasserstoff sind die Zahlenwerte mittels einer ganz anderen Methode gewonnen, und außerdem ist Chlorwasserstoff ein Gas.

Einen etwas anderen Wert gibt für HCl Löwy[1]), namentlich 5b Chlorwasserstoff $\nu_1 = 8{,}5 \cdot 10^{13}$, $\nu_2 = 8{,}8 \cdot 10^{13}$, woraus sich $\nu_1 - \nu_2 = 3{,}0 \cdot 10^{12}$ findet.

Wenn wir die gegebenen Zahlen graphisch darstellen, indem wir auf der Abszissenachse die Interferenzstößefrequenzen und auf der Ordinatenachse die Wärme auftragen, erhalten wir die Fig. 2, aus der man sieht, daß die Formel (5) völlig bestätigt wird. In der Tat ordnen sich die Verbindungen in einer ganz bestimmten Reihenfolge, indem die Bildungswärme immer mit den steigenden Werten der Interferenzstöße abnimmt.

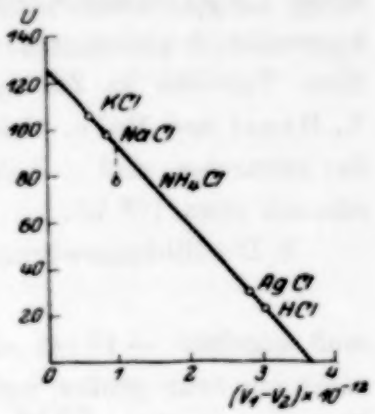


Fig. 2.

Formel (1) dürfte gleichfalls bestätigt sein; denn nimmt man die einwandfreien Zahlenwerte (1, 2, 3) und den Zahlenwert für HCl von Löwy (5b) an, so liegen alle diese Größen auf der Geraden

$$U = 125{,}34 - 34{,}38\ \nu_i \cdot 10^{12}, \qquad (8)$$

die nichts anderes als die Formel (1) darstellt.

Die Übereinstimmung der aus Formel (8) berechneten und beobachteten Zahlen ist die folgende:

Stoff	$\nu_i \cdot 10^{-12}$	$U_{ber.}$	$U_{beob.}$	Differenz
Chlorkalium	0,572	105,6	105,7	— 0,1
Chlornatrium	0,795	97,9	97,9	0
Chlorsilber	2,80	29,0	29,0	0
Chlorwasserstoff . . .	3,00	22,1	22,0	0,1

Die Differenz der berechneten und beobachteten Werte ist nicht größer als 0,1 cal.

Aus dem Gefundenen können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Wenn alle Chloride der Alkalimetalle auf einer Geraden liegen, so kann es keine Alkalichloride geben, deren Bildungswärme 125 cal über-

[1]) H. Löwy, Ann. d. Phys. **46**, 561, 1915.

schreitet. Das entspricht der Tatsache, daß den größten Wert Chlorcäsium gibt, dessen Bildungswärme gleich 109,7 cal ist.

2. Die bei der Sättigung des Elektronenringes entstandene Wärme ist die gleiche für alle Chlorverbindungen der einwertigen Metalle, sie wird aber readsorbiert proportional der Schwingungsfrequenz der Kernstöße. Aber dieser Koeffizient ist nicht der Planckschen Strahlungskonstanten h gleich, sondern etwa dreihundertmal größer. Vielleicht ist diese Tatsache in Zusammenhang zu bringen mit der Erfahrung von V. Henri und Baly, daß die ultravioletten Frequenzen ganze Multipla der infraroten sind und ihr Verhältnis eine Zahl der gleichen Ordnung, nämlich etwa 10^2 ist.

3. Die Bildungswärme des metallischen Ammoniums aus den Elementen

$$N + 4H = NH_4$$

muß ungefähr — 17 cal sein, wenn der Einfluß der inneren Elektronen nicht ein sehr großer ist. Diese Zahl ist eine Differenz der Wärmetönungen der Reaktion

$$NH_4 + Cl = NH_4Cl,$$

die aus Formel (8) gefunden ist, und der von

$$N + 4H + Cl = NH_4Cl,$$

die Berthelot gegeben hat.

II. Bromide. Für Bromide sind keine vergleichbaren Zahlen bekannt. Man kennt folgendes:

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
6	Bromkalium . . .	75,6	86,5	$0{,}49 \cdot 10^{12}$	100,4	R. u. H.
7	Brommonium .	55,3	62,3	$0{,}79 \cdot 10^{12}$	71,2	R. u. W.
8	Bromwasserstoff .	4,01	3,84	$3{,}49 \cdot 10^{12}$	13,5	B.

Man kann darüber alles das wiederholen, was wir früher über die Zahlen 4 und 5a gesagt haben. Sie prüfen die Formel (5) recht gut. Um ihr Verhältnis zu den Zahlen der Chloride anschaulich zu machen, gebe ich hier die Fig. 4, die zeigt, daß wenn die Zahlen (6, 7, 8) auch nicht auf einer Geraden liegen (was von vornherein nicht zu erwarten war, weil sie nicht gleichartig sind), doch der Abstand der einzelnen Punkte von den entsprechenden Punkten der Chloride fast der gleiche ist; das ermutigt zu hoffen, daß nach der Korrektion alle Bromide auf einer Geraden liegen werden.

III. Andere Haloidverbindungen. Die Geraden für die Haloidverbindungen der einwertigen Metalle liegen wahrscheinlich nahe aneinander, was durch die Ähnlichkeit des mechanischen Aufbaus der

Moleküle und durch nur sekundäre Verschiedenheiten in ihren inneren Elektronen zu erklären ist. So liegt der Zahlenwert für

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
9	Jodsilber	1,5	4,5	$3{,}0 \cdot 10^{12}$	14	N. u. L.

nicht sehr weit von dem der Chlorverbindungen in dieser Gegend (z. B. HCl $\nu_1 - \nu_2 = 3{,}0 \cdot 10^{12}$, $U = 22$ cal). Die Gerade der Jodide liegt unter derjenigen der Chloride und der Bromide.

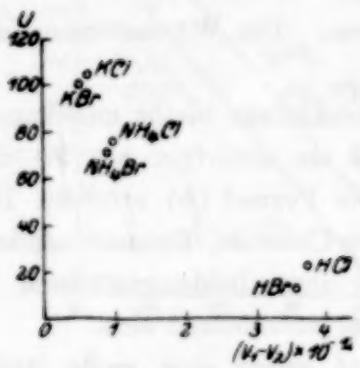


Fig. 3.

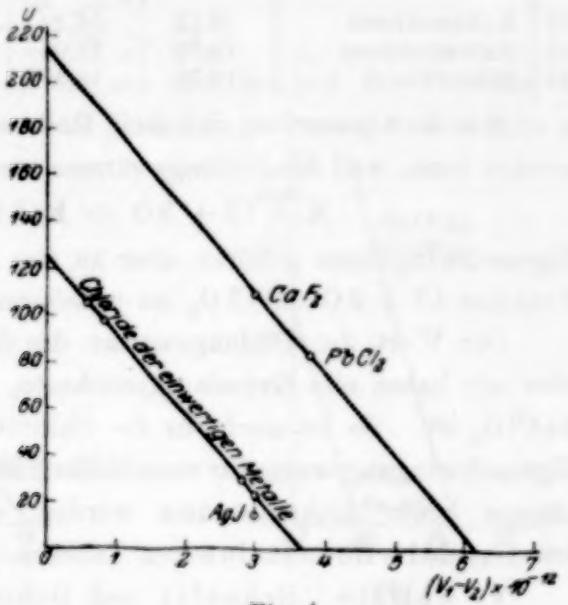


Fig. 4.

Etwas anders sind Verbindungen von der Formel $MeHl_2$ geordnet, wo Me ein zweiwertiges Metall und Hl das Haloid bedeutet. Die Verbindungen mit zwei Valenzelektronenringen liegen auf einer anderen Linie, die höher verläuft als das Bündel der Geraden der Haloidverbindungen der einwertigen Metalle (Einvalenzelektronenringsystem).

Wenn wir uns Fluorcalcium und Bleichlorid als einzelne Punkte denken, die auf der Geraden dieses Bündels liegen, so kann man sich eine Linie der zweiwertigen Metallhaloide vorstellen, die höher als die Linie der einwertigen Metallhaloide liegt.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
10	Fluorcalcium . .	12,5	9,5	$3{,}0 \cdot 10^{12}$	109,2	Chwolson entnommen[1]
11	Bleichlorid . . .	5,5	1,7	$3{,}8 \cdot 10^{12}$	83,1	N. u. L.

[1] Chwolson, Die Entwicklung der Lehre der spezif. Wärme. Petrograd 1920.

Die Zahlen 10 und 11 an sich genommen prüfen die Formel (5), aber sie gehören zu einer anderen Reihe als die vorigen Zahlen.

Wie im allgemeinen gezeigt wird, ist der Übergang von den Verbindungen einer Valenz zu derjenigen einer anderen immer von einer Verschiebung der Linie begleitet.

IV. Chlorate. Für Chlorate ist es bekannt:

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
12	Kaliumchlorat . .	10,12	16,22	$11{,}15 \cdot 10^{12}$	95	Schaefer und Schubert[1]
13	Natriumchlorat .	10,04	16,04	$11{,}18 \cdot 10^{12}$	85	
14	Silberchlorat . .	10,76	16,38	$13{,}68 \cdot 10^{12}$	< 70	

Man muß bemerken, daß diese Reihe nicht mit den vorigen verglichen werden kann, weil die Bildungswärmen aus Elementen gegeben sind, z. B.:

$$K + Cl + 3O = KClO_3 + 95\,\text{cal.};$$

Eigenschwingungen gehören aber zu den Ionen. Die Wärmetönung der Reaktion $Cl + 3O = ClO_3$ ist unbekannt.

Der Wert der Bildungswärme des Silberchlorats bleibt unbekannt, aber wir haben alle Gründe anzunehmen, daß sie niedriger als die des $NaClO_3$ ist. So ist auch für die Chlorate die Formel (5) erfüllt. Die Eigenschwingungswerte für verschiedene andere Chlorate, Bromate, Jodate können leider nicht benutzt werden, weil ihre Bildungswärmen in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen nicht verzeichnet sind.

V. Sulfate. Schaefer und Schubert haben eine große Reihe (etwa 30) Messungen der Sulfateigenschwingungen ausgeführt. Doch können diese für die Prüfung meiner Formel nur im geringen Maße benutzt werden, erstens weil für einige Sulfate die Bildungswärmen unbekannt sind ($NiSO_4$, $BeSO_4$), zweitens weil die anderen Kristallwasser enthalten, das alle Verhältnisse verwickelt macht. Auf die Rolle des Kristallwassers haben die Verfasser ihre Aufmerksamkeit in mehreren Abhandlungen[2]) gerichtet, in denen gezeigt wird, daß die Schwingungszahlen für Kristallwasser ganz andere sind als für freies Wasser, und daß ihre Verschiebung von dem Metall des Salzes abhängt. Man muß im voraus annehmen, daß Kristallwasser seinerseits die Verschiebung der Banden des Salzes hervorrufen muß. Endlich wurden Messungen für Doppelsalze (21 Verbindungen) ausgeführt, die hier gar nicht zur Betrachtung kommen, und für Alaune, die außerdem noch Kristallwasser enthalten.

So bleiben nur folgende Salze:

---

[1]) Abstr. Journ. Chem. Soc. **72** (II), 179, 1922.

[2]) Ann. d. Phys. **50**, 339, 1916; **55**, 397, 1918.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal	Beobachter
15	Kaliumsulfat . .	8,82	15,97	$15{,}23 \cdot 10^{12}$	345	Schaefer und Schubert
16	Natriumsulfat . .	8,72	16,08	$15{,}75 \cdot 10^{12}$	328	
17	Bariumsulfat . .	8,91	15,80	$14{,}70 \cdot 10^{12}$	340	
18	Strontiumsulfat .	8,84	15,75	$14{,}89 \cdot 10^{12}$	331	
19	Calciumsulfat . . (mit Kristallwasser)	8,74	14,84	$18{,}27 \cdot 10^{12}$	261	

Die Verhältnisse sind hier ganz dieselben wie früher:

$$K^{\cdot} > Na^{\cdot}$$

und eine andere Reihe $Ba^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Ca^{\cdot\cdot}$.

Die Zweiringreihe ist, wie man das aus dem Beispiel der Chloride von vornherein erwarten kann, unter der Einzelringreihe angeordnet; die aus

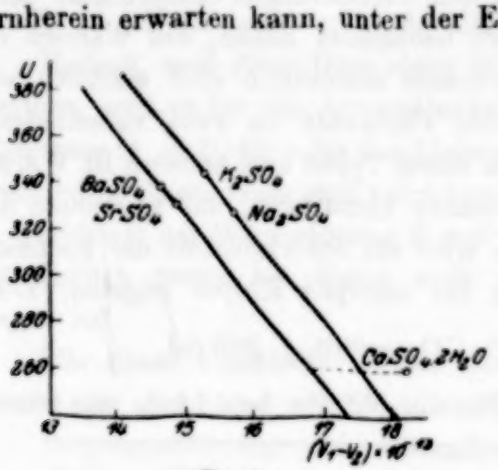


Fig. 5.

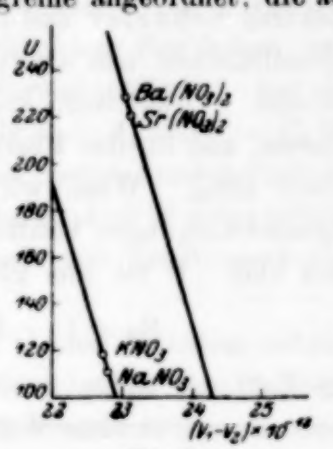


Fig. 6.

zwei Ionen gebildeten Verbindungen liegen niedriger als die aus drei Ionen gebildeten.

Die Wärmen sind in der Form

$$2\,K + S + 4\,O = K_2SO_4 + 345\,\text{cal}$$

angegeben. Die Eigenfrequenzen für Calciumsulfat sind für das wasserhaltige Salz genommen ($2\,H_2O$). Deshalb fällt es auch nicht auf die Gerade, wenn auch die Grundformel (5) sich hier ganz richtig erweist.

VI. Nitrate. Nitrate haben drei Banden, die nach ihren Intensitäten in die Reihe

$$\lambda_1 \gg \lambda_2 > \lambda_3$$

geordnet sind. Wenn wir kristallwasserhaltige Salze und die Salze, deren Bildungswärmen noch nicht bestimmt sind, ausschließen, bleibt uns:

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	λ_3 in μ	ν_i	U cal
20	Kaliumnitrat . .	7,18	12,56	15,14	$23{,}08 \cdot 10^{12}$	118
21	Natriumnitrat . .	7,12	12,04	14,14	$23{,}15 \cdot 10^{12}$	111
22	Bariumnitrat . .	7,30	13,74	15,58	$22{,}72 \cdot 10^{12}$	228
23	Strontiumnitrat .	7,28	12,36	15,36	$22{,}78 \cdot 10^{12}$	220

Hier ist ν_i die Schwingungsdifferenz von ν_1 und dem Mittel aus ν_2 und ν_3 genommen, was in diesen Gebieten $\nu_1 - \nu_2 - \nu_3$ entspricht, einer Größe, die theoretisch begründet werden kann. Die Bildungswärmen sind aus den Elementen gegeben. Auch hier erfüllen sich die vorigen Schlüsse.

$$K^{\cdot} > Na^{\cdot}$$
$$Ba^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot}.$$

Die Zweiringverbindungen liefern mehr Energie bei ihrer Bildung als die Einzelringverbindungen.

VII. Carbonate. Für Carbonate sind die Zahlen nicht klar, weil ihre Bildungswärmen nicht genau den Verbindungen entsprechen, deren Spektren Schaefer und Schubert beobachtet haben; die Wärmen der kristallinischen und amorphen Carbonate namentlich sind merklich verschieden. Außerdem kristallisieren Carbonate in zwei verschiedenen Klassen, und für den Übergang von einem Typus zum anderen ist Wärmezufuhr nötig. Wenn wir die Tatsache hinzufügen, daß Carbonate drei Eigenschwingungen besitzen, dann wird die Schwierigkeit der Rechnung ganz klar. U ist hier gleichartig für amorphe Körper gegeben, z. B.:

$$Ba + C + 3O = BaCO_3 \text{ gefällt} + 283 \text{ cal}.$$

Die Zahl der Stöße wurde wie für die Nitrate berechnet, was streng genommen nicht ohne Willkür durchgeführt ist.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	λ_3 in μ	ν_i	U cal
24	Bariumcarbonat (Witherit) . .	6,85	11,61	14,48	$20{,}49 \cdot 10^{12}$	288
25	Strontiumcarbonat (Strontianit) .	6,78	11,62	14,28	$20{,}81 \cdot 10^{12}$	279
26	Calciumcarbonat (Aragonit) . .	6,64	11,54	14,40	$21{,}62 \cdot 10^{12}$	269

Hier werden alle früher beobachteten Regeln erfüllt. Für Calcit ist die Bildungswärme kleiner als für Aragonit. Dementsprechend ist seine Stößefrequenz größer, was man aus folgendem sehen kann:

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	λ_3 in μ	ν_i	U cal
27	Calciumcarbonat (Calcit) . . .	6,56	11,38	14,16	$22{,}20 \cdot 10^{12}$	269

Der hier gegebene Wert U ist gleich dem für Aragonit angeführten, weil 269 cal die Bildungswärme des amorphen $CaCO_3$ bedeutet.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	λ_3 in μ	ν_i	U cal
28	Magnesiumcarbonat	6,69	11,25	13,78	$21 \cdot 10^{12}$	266

Magnesiumcarbonat liegt sehr nahe an den obigen Zahlen, fällt aber aus der Reihe heraus, im Gegensatz zu Mangan-, Eisenoxydul- und Zinkcarbonaten, deren Punkte weit entfernt sind; sie liegen zwar zusammen, stellen aber keine definierte Reihe vor.

VIII. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen. Zum Schluß füge ich hier die Schwingungszahlen für Gase, deren Bestandteil Kohlenstoff ist, aus einer Arbeit von Mandersloot[1]) an, wo er die Ergebnisse von Bahr, Bjerrum und Burmeister zusammenfaßt.

Es ist schwer zu erwarten, daß die Formel (5) hier streng anwendbar sei. Erstens, weil diese Gase einen sehr verschiedenen Bau haben, und zweitens, weil es für die Anwendbarkeit der Formel nötig ist, daß die Differenzen $A_1 - U_2$ für jedes Gas kleiner seien als $A_1 - A_2$ und $U_1 - U_2$ für verschiedene Gase. Gase sind keine kondensierten Systeme und deshalb ist die Gleichheit der Wärmetönung U und der Affinität A nicht mehr erfüllt.

Endlich treten bei Gasen auch Rotationen und Rotationsschwingungen auf.

Alle diese Umstände wirken zusammen. Aber trotzdem scheint Formel (5) auch hier erfüllt zu sein, was die folgende Tabelle zeigt.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal
29	Kohlendioxyd . .	4,30	4,33	$0{,}54 \cdot 10^{12}$	97
30	Kohlenoxyd . . .	4,62	4,71	$1{,}24 \cdot 10^{12}$	29
31	Cyanwasserstoffgas	6,95	7,22	$1{,}62 \cdot 10^{12}$	— 28
32	Acetylen	7,36	7,66	$1{,}62 \cdot 10^{12}$	— 48
33	Dicyan	3,79	3,93	$3{,}00 \cdot 10^{12}$	— 66

Weitere kohlenstoffhaltige Gase sind vom Standpunkte ihrer Eigenschwingungen nicht mehr untersucht worden.

Schwefeldioxyd ordnet sich an die vorige Reihe an und befindet sich zwischen CO_2 und CO.

Nr.	Verbindung	λ_1 in μ	λ_2 in μ	$\nu_1 - \nu_2$	U cal
34	Schwefeldioxyd . .	7,29	7,41	$0{,}66 \cdot 10^{12}$	70

In den beschriebenen Reihen gibt es nur eine sehr kleine Zahl von Ausnahmen. Erstens sind das Verbindungen, deren Molekül Kristallwasser enthält; die Ursache wurde hier schon früher gezeigt. Zweitens

[1]) Mandersloot, Ann. d. Phys. **49**, 725, 1916, und l. c., S. 49.

sind es folgende Verbindungen: Quecksilberoxydulchlorid, dessen Punkt sich zwischen den zwei Geraden der Fig. 3 befindet, was dadurch erklärt werden kann, daß dem Kalomel die Formel Hg_2Cl_2 zuzuschreiben ist, wie man es oft tut. Dann fällt aus unerklärbaren Gründen das Bleinitrat aus der Reihe heraus. Unter den Carbonaten ist die Lage der Fe-, Zn- und Mn-Carbonaten schwer zu verstehen, die zusammenliegen, aber keine Reihe geben. Es ist möglich, daß ihre Zweiwertigkeit nur ein zufälliges Zeichen ist, welches sie in meiner Klassifikation zusammenbringt, das aber für eine genauere Anordnung ungenügend ist. Außerdem darf man nicht die Schwierigkeiten vergessen, die für die Bestimmung der Bildungswärmen und die $\nu_1 - \nu_2$ der Carbonate existieren.

Alles in allem scheinen unter den 40 bis jetzt untersuchten Verbindungen, für welche man in der Literatur Zahlenwerte finden kann, 34 die Grundformel dieser Abhandlung recht gut zu erfüllen. Die Sonderheiten der fünf Verbindungen erklären sich genügend, und nur eine Verbindung ordnet sich dieser Formel nicht unter.

Zugleich wird das vorgeschlagene Modell vielleicht auch imstande sein, eine Brücke zwischen den Atom- und Molekularkräften zu schaffen. Unter dem Gesichtspunkte dieser Arbeit muß man das Molekül als einen Pulsator ansehen. So ist es möglich, daß der von einem Kolloid adsorbierbare Elektrolyt als ein Pulsator mit der Interferenzstößefrequenz fungiert. Aus der Theorie und aus den Ergebnissen von Lebedew[1]) und Bjerknes ergibt sich, daß die ponderomotorischen Kräfte, die zwischen den elektromagnetischen Vibratoren und Pulsatoren wirken, mit ihren Frequenzen im Zusammenhange stehen. Dann werden die Reihen der Salze in der Adsorption den Reihen der Stößefrequenzen (Eigenschwingungsdifferenzen) folgen und nach denselben auch die Reihen der Affinität folgen. Vielleicht müssen so die Resultate der letzten Arbeiten von Schilow[2]) erklärt werden, die die Adsorption mit der Affinität der Ionen in dem Molekül verbinden. Dann wird Schilows Molekularkraftfeld ein Pulsatorkraftfeld. Es ist zu bemerken, daß das Vorzeichen dieser Beziehung, berechnet aus dem oben Gesagten, mit der Erfahrung zusammenfällt.

In einer späteren Arbeit möchte ich zeigen, daß die Kontraktion bei der chemischen Bildung fester Körper denselben Regelmässigkeiten unterworfen ist.

---

[1]) P. Lebedew, Wied. Ann. **52**, 621, 1894; **59**, 116, 1896; **62**, 158, 1897.
[2]) N. Schilow u. Lepin, ZS. phys. Chem. **94**, 25, 1920, u. a.

Das β-Strahlenspektrum von Radium und seine Deutung.

Von **Otto Hahn** und **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Juli 1924.)

Hochprozentiges Radium wird als Carbonat auf Platindrähtchen niedergeschlagen, um lineare Strahlungsquellen für die Untersuchung der β-Strahlen des Radiums selbst zu erhalten. Durch geeignete Behandlung werden Präparate hergestellt, die anfänglich nur 1 Prom. der Gleichgewichtsmenge Emanation enthalten und praktisch nicht emanieren. Es gelingt so, das dem Radium angehörige β-Strahlenspektrum, bestehend aus drei Gruppen, einwandfrei festzustellen und die zugehörige Kern-γ-Strahlung zu bestimmen.

Das Radium ist bekanntlich ein typisches α-strahlendes Element, das sich unter Abgabe von α-Strahlen in Radiumemanation umwandelt. Gleichwohl konnten wir schon vor einer Reihe von Jahren nachweisen, daß Radium auch eine verhältnismäßig kräftige β-Strahlung aussendet [1]), deren Untersuchung im Magnetfeld [2]) zwei Geschwindigkeitsgruppen von rund 65 Proz. und 52 Proz. Lichtgeschwindigkeit erkennen ließ.

In einer späteren Arbeit [3]) haben wir gezeigt, daß diese β-Strahlen nicht aus dem Kern des Radiums stammen können, da eine Kern-β-Strahlung des Radiums die Entstehung eines Aktiniumisotops bedingen müßte, während diesbezügliche chemische Trennungsversuche ein absolut negatives Resultat ergaben. Es ist also beim Radium nur das der α-Strahlung entsprechende Umwandlungsprodukt vorhanden.

Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei den α-Strahlern Radioaktinium und Radiothor festgestellt.

Ausgehend von diesen Befunden und von der Tatsache, daß alle drei genannten Substanzen eine verhältnismäßig leicht nachweisbare γ-Strahlung besitzen, hatte der eine von uns gefolgert, daß irgendwie mit der Emission von α-Strahlen eine γ-Strahlung verbunden ist, die sekundär aus den äußeren Elektronenniveaus die beobachteten β-Strahlengruppen herauswirft [4]). Diese Auffassung wurde in entsprechender Weise auf die typischen β-Strahler angewendet und eine teilweise Deutung der komplizierten β-Strahlenspektra verschiedener radioaktiver Substanzen erzielt.

---

[1]) O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **10**, 741—745, 1909.
[2]) O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, ebenda **12**, 1099—1101, 1911.
[3]) O. Hahn u. L. Meitner, ZS. f. Phys. **2**, 60—70, 1920.
[4]) L. Meitner, ebenda **9**, 131—144, 1922.

Für das Radium wurden die beiden oben angeführten β-Strahlengruppen dahin gedeutet, daß sie durch eine γ-Strahlung von rund $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ cm Wellenlänge aus dem K- und L-Niveau ausgelöst würden. Die aus den beiden β-Strahlengruppen nach der Gleichung

$$E_\gamma = E_\beta + A$$

ausgerechnete γ-Strahlenenergie E_γ, wenn E_β die Energie der β-Strahlen und A ihre Ablösungsarbeit bedeutet, führte zu zwei Werten, die sich um fast 7 Proz. voneinander unterschieden. Diese mangelnde Übereinstimmung wurde auf die Ungenauigkeit aller zur Verfügung stehenden Daten (auch der Ablösungsarbeiten) zurückgeführt. Die Ausmessung der β-Strahlenaufnahmen hatte seinerzeit nicht direkt durchgeführt werden können, sondern die Geschwindigkeit der beiden Gruppen war nur durch Vergleichsaufnahmen mit Th B erschlossen worden. Das lag an der sehr ungünstigen Form der Strahlungsquelle, einer mit entemaniertem Radium angefüllten Glasrille. Außerdem war nach der alten Rutherfordschen Methode mit sehr kleiner Aufspaltung gearbeitet worden.

Es schien daher angezeigt, die Versuche mit besseren Hilfsmitteln zu wiederholen. Eine besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung einer geeigneten linearen Strahlenquelle verwendet. Die Schwierigkeit beim Radium besteht darin, daß einer Strahlungsstärke von 1 mg selbst bei Verwendung von 100proz. Radium $1^1/_2$ bis 2 mg Gewichtsmenge entsprechen, da das Radium ja nicht als Element vorliegt, während beispielsweise beim aktiven Niederschlag viele Milligramme Strahlungsintensität in unwägbarer Menge, also unendlich dünner Schicht leicht erhalten werden können. Nun mußten wir aber gerade auf starke Strahlungsintensitäten bedacht sein, damit mit möglichst kurzen Expositionszeiten Aufnahmen erhalten werden konnten, da sonst die Nachbildung der Emanation und des aktiven Niederschlags sehr störend wirkt. Denn die β-Strahlung von RaB und RaC ist außerordentlich viel intensiver als die des Radiums, und daher treten, selbst wenn nur einige Prozente des aktiven Niederschlags vorhanden sind, dessen Linien schon in vergleichbarer Stärke mit den Linien des Radiums auf und erschweren deren Zuordnung. Außerdem aber ruft die vorhandene Emanation, auch wenn sie nur in ganz geringen Mengen aus dem Präparat entweicht, sehr starke Verschleierungen der photographischen Platte hervor.

Es handelte sich also darum, ein starkes, von seinen Zerfallsprodukten möglichst freies Radium in Form einer linearen Strahlungsquelle herzustellen, das außerdem noch die während der notwendigen Expositions-

dauer unvermeidlich nachgebildete Emanation nicht abgab. Als Darstellungsverfahren wurde die schon früher für Thorium X verwendete kathodische Abscheidung unter Einleitung von Kohlensäure gewählt [1]).

Als Ausgangsmaterial diente ein durch mehrfaches Umkristallisieren angereichertes etwa 80 proz. Radiumchlorid in sehr schwach salzsaurer Lösung, das zwischen Platindrähten als Elektroden elektrolysiert wurde. Vor Beginn der Elektrolyse wurde die Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um die Emanation zu vertreiben und den aktiven Niederschlag zerfallen zu lassen. Die Kathode war ein Draht von 0,5 bis 0,8 mm Dicke, der 0,5 cm tief in die Lösung eintauchte. Die Stromstärke betrug in den meisten Fällen 10 bis 20 Milliampere. Während des Stromdurchganges wurde gleichzeitig ein sehr langsamer Kohlensäurestrom durch die Lösung durchgeperlt. Dadurch wurde erreicht, daß das Radium sich in zusammenhängender gleichmäßiger Schicht an dem kathodischen Draht als Carbonat abschied, wobei außerdem eine ständige Durchmischung der Lösung stattfand und die nachgebildete Emanation ausgetrieben wurde. Es gelang so, ziemlich gleichmäßige, anhaftende Schichten von weißem Radiumcarbonat zu erhalten. Nach sorgfältigem Abspülen wurde der Draht einige Minuten sehr vorsichtig geglüht, um das Carbonat in einen möglichst nicht emanierenden Zustand überzuführen, wobei gleichzeitig für ein gleichmäßiges Verschmelzen der Schicht Sorge getragen wurde.

Die Reinheit eines derartig hergestellten Radiumpräparats wurde unmittelbar nach der Herstellung durch eine Absorptionsmessung der β-Strahlen geprüft. Da die β-Strahlen des Radiums im Mittel viel absorbierbarer sind als die des aktiven Niederschlags, so gewinnt man aus einer einzigen Absorptionsmessung ein Maß für den Betrag des vorhandenen Niederschlags. Außerdem wurde aber die zeitliche Nachbildung des aktiven Niederschlags zwischen den Aufnahmen der magnetischen Spektra verfolgt. Bei den weiter unten wiedergegebenen Aufnahmen stieg die Aktivität der durchdringenden Strahlen auf das 1000fache des Anfangswertes. Dieses Präparat enthielt also zu Beginn der Aufnahme nur 1 Prom. der Gleichgewichtsmenge des aktiven Niederschlags. Die Stärke der verwendeten Präparate schwankte zwischen 0,3 und 1 mg Radiumelement.

Die Versuchsanordnung und Apparatur war die gleiche, wie sie von dem einen von uns in vorhergehenden Arbeiten schon mehrfach ver-

[1]) O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **16**, 6—7, 1915.

wendet worden ist[1]). Um etwa abgegebene Emanation nach Möglichkeit zu entfernen, war unmittelbar hinter dem Aufnahmeapparat ein in flüssige Luft getauchtes U-Rohr eingeschaltet. Eine zweite Kühlung mit flüssiger Luft befand sich direkt vor dem Manometer. Die Eichung des Magnetfeldes geschah mittels einiger starker β-Strahllinien von RaB; meistens wurde die Linie $H\varrho = 1410$ verwendet[2]).

Versuchsergebnisse: Um eine einwandfreie Zuordnung der β-Strahlengruppen des Radiums zu gewährleisten, wurde folgendermaßen verfahren. Es wurden mit demselben Präparat zu verschiedenen Zeiten Aufnahmen gemacht. Wegen der Nachbildung des aktiven Niederschlags mußten bei gleicher Expositionsdauer die ihm angehörigen Gruppen stärker werden, während die Intensität der Radiumlinien, absolut genommen, unverändert bleibt, in Wirklichkeit durch die infolge Spuren von Emanation unvermeidliche zunehmende Verschleierung scheinbar

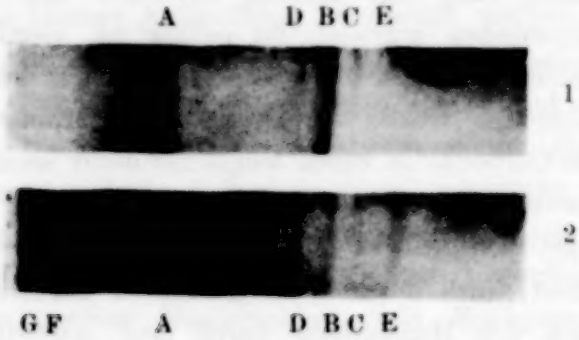


Fig. 1.

schwächer wird. Da bei den späteren Aufnahmen die Verschleierung sich recht störend erwies, wurden für diese die Expositionszeiten kürzer gewählt, was natürlich eine Verringerung der Intensität der Radiumlinien gegenüber der ersten Aufnahme bedingt. Es kommt ja aber nur auf das relative Intensitätsverhältnis der verschiedenen Linien auf einer und derselben Aufnahme an.

In Figur 1 sind zwei Aufnahmen wiedergegeben. Die Aufnahme 1 wurde unmittelbar nach der Herstellung des Radiumpräparats begonnen, zu welcher Zeit nur etwa 1 Prom. der Gleichgewichtsmenge von RaB + C vorhanden war. Die Expositionsdauer im Magnetfeld

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35—54, 1922.
[2]) C. D. Ellis und H. W. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 166, 1924.

betrug 5 Stunden. Nach dieser Zeit waren knapp 5 Proz. aktiver Niederschlag nachgebildet, so daß während der Exposition im Magnetfeld im Durchschnitt $2^1/_2$ Proz. vorhanden waren. Die Aufnahme zeigt vier β-Strahllinien A, B, C, D, wobei A und B sehr kräftig hervortreten, C schon beträchtlich schwächer und D eben gerade gut erkennbar ist. Eine mit E angedeutete auf der Reproduktion nicht mehr herausgekommene Linie ist auf der Originalplatte etwa in gleicher Intensität sichtbar wie D. Die Aufnahme 2 wurde 20 Stunden später angesetzt und die Expositionsdauer betrug aus den oben angegebenen Gründen nur 3 Stunden. Der mittlere Gehalt an aktivem Niederschlag war hier 15 Proz. Das Bild läßt deutlich erkennen, daß die Linien D und E bedeutend stärker geworden, außerdem neue Linien F, G aufgetreten sind. A, B und C dagegen sind schwächer als in der Aufnahme 1, entsprechend der kürzeren Expositionsdauer. Daraus folgt, daß die Linien A, B und C dem Radium angehören, während die anderen, allmählich stärker werdenden Linien vom aktiven Niederschlag herrühren. Es wurde eine größere Anzahl solcher Spektra mit frischem, mehrere Stunden und einige Tage altem Radium bei verschiedenen Feldstärken aufgenommen. Alle Aufnahmen führten eindeutig zu demselben Resultat.

Die Linien D und E entsprechen den von Ellis und Skinner[1]) mit E_3 und E_6 bezeichneten starken Linien von RaB mit den $H\varrho$-Werten 1410 und 1677. Bei der definitiven Berechnung der β-Strahllinien des Radiums wurde die Linie $H\varrho = 1410$ als Eichlinie verwendet.

Da die Schichtdicke des als Strahlungsquelle dienenden Radiums ziemlich beträchtlich war und außerdem nicht ganz gleichmäßig über den Draht verteilt erhalten werden konnte, zeigen die Linien, besonders die weniger stark abgelenkten, eine geringere Schärfe als man sie mit den unendlich dünnen Schichten der aktiven Niederschläge erhält. Dabei konnte auch der Draht nicht so dünn gewählt werden wie bei den aktiven Niederschlägen, um nicht allzu dicke Schichten zu erhalten, die an den dünnen Drähten auch zu leicht abfallen würden. Dieser Umstand sowie die notgedrungen kleinen Dimensionen der Apparatur erlauben die Ausmessungen nur auf etwa $^1/_2$ bis 1 Proz. genau durchzuführen.

Die aus einer Reihe von Aufnahmen erhaltenen $H\varrho$-Werte sowie die zugehörigen Werte der Energie in Erg sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

[1]) l. c.

Da kein Zweifel an der sekundären Auslösung der β-Strahlengruppen in den äußeren Elektronenniveaus bestehen kann, so läßt sich ihr Ursprung aus der Differenz ihrer Energien erschließen.

$$E_B - E_A = 2{,}73 - 1{,}40 = 1{,}33 \cdot 10^{-7}\ \text{Erg},$$
$$E_C - E_B = 2{,}95 - 2{,}73 = 0{,}22 \cdot 10^{-7}\ \text{Erg}.$$

Die erste Energiedifferenz entspricht in ihrer Größenordnung der Differenz der K- und L-Ablösungsarbeiten, die zweite der Differenz der L- und M-Ablösungsarbeiten, wie man sie beim Radium erwarten muß. Die drei β-Strahllinien stammen also aus dem K-, L- und M-Niveau.

β-Strahlengruppen des Radiums.

β-Strahlen	$H\varrho$	Energie Erg	Ursprung
A	1037	$1{,}40 \cdot 10^{-7}$	K-Niveau
B	1508	$2{,}73 \cdot 10^{-7}$	L- „
C	1575	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	M- „

Beim Radium besteht die Schwierigkeit, daß, abgesehen von einer älteren Messung der L_{III}-Kante von de Broglie, keine direkten Messungen der Absorptionkanten vorliegen. Man kann aber aus den von Bohr und Coster[1]) angegebenen Tabellen die Werte für Radium durch Interpolation berechnen. Man erhält so für die Ablösungsarbeiten der betreffenden Niveaus die Werte

$K = 1{,}65 \cdot 10^{-7}$ Erg

$L_I = 0{,}307 \cdot 10^{-7}$ Erg	$M_I = 0{,}770 \cdot 10^{-8}$ Erg
$L_{II} = 0{,}295 \cdot 10^{-7}$ „	$M_{II} = 0{,}711 \cdot 10^{-8}$ „
$L_{III} = 0{,}245 \cdot 10^{-7}$ „	$M_{III} = 0{,}600 \cdot 10^{-8}$ „
	$M_{IV} = 0{,}515 \cdot 10^{-8}$ „
	$M_V = 0{,}492 \cdot 10^{-8}$ „

Ebenso kann man die Niveauwerte für die Radiumemanation $Z = 86$ interpolieren.

$K = 1{,}56 \cdot 10^{-7}$ Erg

$L_I = 0{,}287 \cdot 10^{-7}$ Erg	$M_I = 0{,}71 \cdot 10^{-8}$ Erg
$L_{II} = 0{,}276 \cdot 10^{-7}$ „	$M_{II} = 0{,}66 \cdot 10^{-8}$ „
$L_{III} = 0{,}233 \cdot 10^{-7}$ „	$M_{III} = 0{,}56 \cdot 10^{-8}$ „
	$M_{IV} = 0{,}48 \cdot 10^{-8}$ „
	$M_V = 0{,}46 \cdot 10^{-8}$ „

Natürlich ist diese Interpolation nicht sehr genau, da nur die Werte für $Z = 92$ und $Z = 90$ gemessen sind und dann eine vollständige Lücke bis $Z = 83$ besteht.

[1]) N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 350, 1923.

Bei der Berechnung der γ-Strahlenenergie aus der Energie der ausgelösten β-Strahlen sind bisher immer die Ablösungsarbeiten des ursprünglichen Atoms und nicht die des entstehenden zugrunde gelegt worden. Erfolgt der Zerfall unter β-Strahlenaussendung, so beträgt die Änderung in der Ordnungszahl nur eine Einheit und man müßte eine sehr hohe Meßgenauigkeit erreichen, um die Frage, welche Ablösungsarbeit einzusetzen ist, experimentell entscheiden zu können. Im Falle des Radiums, wo die γ-Strahlen eine α-Strahlenumwandlung begleiten, die Änderung der Kernladung also zwei Einheiten beträgt, liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht günstiger. Leider verhindert aber hier wieder die Unsicherheit der Ablösungsarbeiten und die oben begründete geringere Meßgenauigkeit die Möglichkeit einer experimentellen Entscheidung. Addiert man zu den gemessenen β-Strahlenenergien die Ablösungsarbeiten des Radiums bzw. der Emanation, so liegen die Abweichungen für beide Fälle innerhalb der Meßfehler. Sie überschreiten nicht den Wert von 1,5 Proz., und unsere Meßgenauigkeit für die Energien reicht höchstens so weit, vielleicht ist sie sogar auf 2 Proz. zu begrenzen. Aus Gründen, die in der nachstehenden Arbeit ausführlich dargelegt sind, ist es aber sehr wahrscheinlich, daß die Auslösung der sekundären β-Strahlen im umgewandelten Atom erfolgt, hier also in der Radiumemanation. Daher werden deren Ablösungsarbeiten verwendet. Addiert man die beobachteten β-Strahlenenergien zu den Ablösungsarbeiten der Emanation, wobei für die mehrfachen Niveaus das mittlere gewählt werden soll, so erhält man als Energie der auslösenden γ-Strahlen die Werte

$$E_\gamma = E_A + K = 1{,}40 + 1{,}56 = 2{,}96 \cdot 10^{-7}\ \text{Erg}$$
$$E_\gamma = E_B + L_{\text{II}} = 2{,}73 + 0{,}276 = 3{,}006 \cdot 10^{-7}\ \text{„}$$
$$E_\gamma = E_C + M_{\text{III}} = 2{,}95 + 0{,}056 = 3{,}006 \cdot 10^{-7}\ \text{„}$$

Die einzelnen L- oder M-Niveaus voneinander zu unterscheiden, ist hier nicht möglich.

Als Mittelwert ergibt sich für die Energie der auslösenden γ-Strahlung $2{,}98 \cdot 10^{-7}$ Erg und daher

$$\lambda\gamma = 6{,}6 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}.$$

Da die Wellenlänge dieser γ-Strahlung etwa halb so groß ist wie die kürzeste Wellenlänge der K-Serie des Radiums, muß sie eine Kern-γ-Strahlung sein. Natürlich muß daneben auch die charakteristische K-, L- und M-Strahlung auftreten, da sie ja durch die herausgeworfenen Elektronen angeregt wird.

Tatsächlich haben Russel und Chadwick[1]) beim Radium drei Gruppen von γ-Strahlen beobachtet, für deren Massenabsorptionskoeffizienten in Aluminium sie die Werte $\frac{\mu}{\varrho} = 130$, 6 und 0,1 angeben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Werte von 130 und 6 der charakteristischen M- und L-Strahlung angehören, während der Wert von $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}1$ einen Durchschnittswert der Kern-γ-Strahlung und der K-Strahlung darstellt.

Zusammenfassung.

1. Radium emittiert drei β-Strahlengruppen, deren $H\varrho$-Werte 1037, 1508 und 1575 betragen.

2. Die drei Gruppen stammen aus dem K-, L- und M-Niveau des zerfallenen Radiumatoms und beweisen die Existenz einer Kern-γ-Strahlung, die die α-Strahlenumwandlung begleitet.

3. Die Wellenlänge dieser γ-Strahlung ergibt sich zu $6{,}6 \cdot 10^{-10}$ cm.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Juni 1924.

---

[1]) A. S. Russel und J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **27**, 112, 1914.

Über die Rolle der γ-Strahlen beim Atomzerfall.

Von **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 1. Juli 1924.)

Während früher angenommen wurde, daß nur β-Strahlenumwandlungen von typischer γ-Strahlenemission begleitet sind, haben neuere Untersuchungen ergeben, daß es α-Strahlenumwandlungen gibt, die mit einer Kern-γ-Strahlung verknüpft sind. Andererseits existieren eine Reihe sowohl α- als β-strahlender Substanzen, bei deren Zerfall keine γ-Strahlung auftritt. Es werden diese Verhältnisse durchdiskutiert und gezeigt, daß man die experimentellen Tatsachen am einfachsten durch die Annahme wiedergeben kann, daß die γ-Strahlung eine Folge der durch den Zerfall unter Emission von α- oder β-Teilchen hervorgerufenen Störung des Kerns ist.

In der voranstehenden Arbeit[1]) ist gezeigt worden, daß die α-Strahlenumwandlung des Radiums in Emanation von einer typischen monochromatischen γ-Strahlung begleitet ist, die offenbar aus dem Kern des zerfallenden Atoms stammt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Radioaktinium und Aktinium X, wie aus einer eingehenden gemeinschaftlich mit O. Hahn durchgeführten Untersuchung hervorgeht, die demnächst erscheinen wird. Bei diesen beiden α-strahlenden Substanzen ist nicht nur eine einzige, sondern eine größere Zahl monochromatischer Kern-γ-Strahlen vorhanden. Daraus geht also hervor, daß γ-Strahlen sowohl als Begleiterscheinung von β- als auch von α-Strahlenumwandlungen auftreten können, und dies stützt wieder die von mir im Gegensatz zu C. D. Ellis betonte Analogie zwischen α- und β-Strahlenumwandlungen. Zugleich ergibt sich damit ein etwas vertiefteres Verständnis für die Bedeutung der γ-Strahlen überhaupt.

Betrachten wir einmal die Vorgänge beim Atomzerfall. Wenn ein α- oder β-Teilchen aus dem Kern herausfliegt, so wird in dem übrigbleibenden Kern eine Neuordnung der Kernbestandteile eintreten müssen. Bei dieser Neuordnung sind zweierlei Vorgänge denkbar. Erstens kann eine strahlungslose Änderung der Kernkonfiguration stattfinden, wie sie in der äußeren Elektronenhülle bei jedem Ionisationsprozeß erfolgt, bei dem sich die übriggebliebenen Elektronen in etwas veränderter Weise um den Kern einstellen. Außerdem aber können auch quantenmäßige Konfigurationsänderungen des Kerns vor sich gehen, die dann das Auftreten von monochromatischen γ-Strahlen bedingen werden.

---

[1]) O. Hahn u. L. Meitner, ZS. f. Phys. **26**, 161—168, 1924.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so wird es sofort verständlich, daß auch α-Strahlenumwandlungen von Kern-γ-Strahlen begleitet sein können. Das Auftreten der γ-Strahlen ist sozusagen ein Maß für die Größe der Störung der Kernkonfiguration, die durch das Austreten des α- oder β-Teilchens hervorgerufen wird. Ist diese Störung gering, so wird ohne Änderung der Quantenzustände des Kerns nur eine strahlungslose Umordnung der Kernbestandteile vor sich gehen, die Atomumwandlung ist nicht von einer γ-Strahlung begleitet. Solche Fälle liegen bei vielen α-strahlenden Substanzen wie Ionium, Polonium, Th C' und bei den β-strahlenden Substanzen UX_1, Ra E und Th C vor. Bei größeren Störungen durch die austretenden Kernbestandteile werden Quantenübergänge ausgelöst, also γ-Strahlen emittiert werden. Je eingreifender die Störung des Kerns ist, um so zahlreicher werden die möglichen Energieübergänge, d. h. um so linienreicher und im allgemeinen auch um so mehr nach kurzen Wellenlängen reichend wird das ausgesandte γ-Strahlenspektrum sein. Wir kennen Substanzen, die nur eine einzige monochromatische γ-Strahllinie emittieren. So sendet das β-strahlende Ra D eine γ-Strahllinie von $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ cm aus. Die β-Strahlung des Th B ist von der Emission zweier γ-Strahllinien von 5,2 und $4{,}16 \cdot 10^{-10}$ cm begleitet. Ra B sendet eine große Zahl von γ-Linien aus, deren kurzwelligste bisher mit Sicherheit nachgewiesene eine Wellenlänge von $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ cm besitzt; und noch viel komplizierter sind die γ-Strahlenspektren von Th C'' und Ra C, deren kurzwellige Grenze sicher unter $1 \cdot 10^{-10}$ cm liegt.

Die γ-Strahlung ist nach dieser Auffassung keineswegs in so einfacher Weise mit dem Aufbau des Kerns verknüpft wie etwa die charakteristische Röntgenstrahlung mit der Anordnung der äußeren Elektronen. Beispielsweise folgt aus der Tatsache, daß der Radiumkern eine einzige monochromatische γ-Strahllinie von der Energie von rund $3 \cdot 10^{-7}$ Erg emittiert, nicht etwa, daß die zugehörigen stationären Zustände im stabilisierten Radiumkern wirklich vorhanden oder gar die einzig vorhandenen sein müssen; sondern es besagt nur, daß, wenn der Radiumkern ein α-Teilchen verloren hat, also seiner Ladung nach ein Emanationskern geworden ist, noch ein Quantensprung von der angegebenen Energie erfolgt, der erst zu dem möglichen Zustand des Kerns der Radiumemanation führt. Diese Auffassung ist eine prinzipiell andere als die in meiner ersten Arbeit geäußerte Ansicht, wonach die Energie der γ-Strahlen in sehr engem Zusammenhang mit der Energie der primären Korpuskularstrahlen stehen sollte. Ein solcher Zusammenhang braucht hiernach gar nicht vorhanden zu sein und ist allem Anschein nach auch nicht direkt vorhanden. Darauf

weist z. B. die Tatsache hin, daß die schnellsten α-Strahlen, die wir kennen, die α-Strahlen von Th C′ von keiner γ-Strahlung begleitet sind.

Meine jetzige Auffassung unterscheidet sich aber auch nicht unwesentlich von der von C. D. Ellis und C. D. Ellis und H. W. B. Skinner[1]) vertretenen, nach der sich aus den von dem β-strahlenden Ra B emittierten γ-Strahlen direkt die stationären Zustände des Ra B-Kerns ergeben. In konsequenter Verfolgung ihrer Auffassung suchen die Verfasser auch Analogien zwischen den Kernniveaus von Ra B und Ra C als unmittelbar auseinander entstehender Atomkerne. Aber bei genauer Betrachtung scheint gerade ein sehr auffälliger Mangel solcher Analogien vorhanden zu sein. Betrachtet man z. B. die Umwandlungsreihe vom Ra B an:

$$\text{Ra B}^{\beta}-\text{Ra C}^{\beta}-\text{Ra C}'^{\alpha}-\text{Ra D}^{\beta}-\text{Ra E}^{\beta}-\text{Ra F}^{\alpha}-\text{Pb}.$$

Ra B emittiert eine Reihe von γ-Strahlen, deren kurzwelligste etwa bei $\lambda = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$ cm liegt; Ra C besitzt ein außerordentlich kompliziertes γ-Strahlspektrum, dessen kurzwellige Grenze sicher unter $1 \cdot 10^{-10}$ cm ist, während Ra D nur eine einzige γ-Strahllinie von $2{,}7 \cdot 10^{-10}$ cm Wellenlänge und Ra E überhaupt keine γ-Strahlen emittiert. Dieser große Unterschied in den γ-Strahlenspektren von Atomkernen, die unmittelbar auseinander entstehen, scheint schwer verständlich, wenn man annimmt, daß diese Spektren ein direktes Maß für die stationären Zustände im stabilisierten Kern sind; sie werden aber begreiflich, wenn man sie als Maß der durch den Zerfall hervorgerufenen Störung auffaßt.

Eine notwendige Folge dieser letzteren Deutung ist die Annahme, daß die Emission des α- oder β-Teilchens der γ-Strahlenemission vorangehen oder zumindest gleichzeitig erfolgen muß. Es ist dann für die durch die γ-Strahlen sekundär in der äußeren Elektronenhülle ausgelösten β-Strahlen nicht die Ablösungsarbeit des zerfallenden, sondern die des entstehenden Atoms einzusetzen. Denn wenn die γ-Strahlung nach dem Austritt des Korpuskularteilchens aus dem Kern ausgesendet wird, so muß die Ladung der äußeren Elektronen der neuen Kernladung, also dem entstehenden Atom entsprechen.

Ich habe die Frage, welche Ablösungsarbeiten für die sekundären β-Strahlen die richtigen sind, schon in meiner ersten Arbeit diskutiert, und da meine Meßgenauigkeit zur experimentellen Entscheidung nicht ausreichte, aus praktischen Gründen die des zerfallenden Atoms gewählt.

---

[1]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 1, 1922; C. D. Ellis u. H. W. B. Skinner, ebenda **105**, 60, 1924.

C. D. Ellis hat hingegen, von der Annahme ausgehend, daß die Emission der γ-Strahlen dem Austritt der Kernelektronen vorangeht, als selbstverständliche Konsequenz die Ablösungsarbeiten des zerfallenden Atoms herangezogen. Nun glaube ich, daß bei größeren Energien der γ-Strahlen selbst die sehr hohe Meßgenauigkeit von Ellis nicht ausreicht, um diese Frage eindeutig zu entscheiden. Eine Entscheidung ist nur bei verhältnismäßig langwelligen γ-Strahlen zu erhoffen. Und darum sind die Resultate von Ellis und Skinner[1]), die sie in ihrer letzten Arbeit angeben, besonders interessant. Sie finden nämlich bei ihren sehr genauen Untersuchungen der β-Strahlen von Ra B, daß diese sich in drei Gruppen einteilen lassen, die sie als *C*-, *D*- und *E*-Gruppe bezeichnen. Die *C*-Gruppe umfaßt die langsamsten, die *E*-Gruppe die schnellsten β-Strahlen. Während sie nun die Entstehung der *D*- und *E*-Gruppe auf die Absorption entsprechender γ-Strahlen in der Elektronenhülle von Ra B zurückführen, machen sie für die langsame *C*-Gruppe die Annahme, daß sie zwar auch durch eine aus dem Ra B-Kern stammende γ-Strahllinie ausgelöst werden, aber nicht mehr in der Elektronenhülle des Ra B, sondern schon in der des Zerfallproduktes Ra C. Sie müssen diese Annahme machen, um Übereinstimmung mit ihren Messungen zu erhalten. Diese die Gruppe *C* auslösende γ-Strahllinie von $\lambda = 2{,}30 \cdot 10^{-9}$ cm Wellenlänge ist die langwelligste unter allen dem Ra B zugeschriebenen γ-Linien. Um dieses Resultat zu erklären, machen Ellis und Skinner die weitere Annahme, daß alle γ-Strahlen des Ra B-Kerns vor seinem Zerfall emittiert werden, daß aber der langsamste γ-Strahl so lange in seiner Absorption zurückgehalten wird, bis der Zerfall erfolgt ist und die äußere Elektronenanordnung daher dem Ra C-Kern entspricht. Dies ist eine sehr schwierige Vorstellung. Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man, wie es oben geschehen ist, die γ-Strahlung als Folgeerscheinung des Kernzerfalls auffaßt, wobei, wie schon betont wurde, die Auslösung der β-Strahlen im entstehenden Atom erfolgen muß. Daß Ellis und Skinner gerade für die langwelligste γ-Strahllinie die Auslösung im entstehenden Atom annehmen müssen, ist eine gute Stütze meiner Auffassung. Denn nur für diese reicht die Meßgenauigkeit für die experimentelle Entscheidung der Frage aus. Bei den schnelleren γ-Strahlen der *E*-Gruppe, für die Ellis und Skinner die Ablösungsarbeiten von Ra B (Kernladung 82), und zwar für die *L*-Ablösungsarbeit die von L_{III} wählen, erhält man eine genau so gute Übereinstimmung, wenn man statt dessen die Ablösungs-

[1]) C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, l. c.

arbeiten für RaC (Kernladung 83) nimmt, als L-Niveau aber L_{I} oder L_{II} heranzieht. Die aus den Ablösungsarbeiten K^{83} und L_{I}^{83} für die β-Strahlen berechneten Energien stimmen mit den gemessenen innerhalb 1 bis 2 Prom. überein, und da die Verfasser ihre Meßgenauigkeit der Energien selbst nur auf 3 bis 4 Prom. schätzen, so ist die Frage, ob die sekundären β-Strahlen im zerfallenden oder im entstehenden Atom ausgelöst werden, aus den Messungen direkt offenbar nicht zu entscheiden. Dagegen scheinen noch zwei weitere Tatsachen für die Heranziehung des entstehenden Atoms zu sprechen. Wie Ellis und Skinner selbst betonen, hängt das Überwiegen der einzelnen L-Niveaus von der Größe der absorbierten γ-Strahlenenergie relativ zur L-Energie ab. Robinson[1]) hat gezeigt, daß, wenn man die Intensität der drei L-Niveaus durch die Zahl der ausgelösten Photoelektronen mißt und bei konstant gehaltener eingestrahlter Wellenlänge (Cu $K\alpha$-Strahlung) die bestrahlte Substanz vom Barium bis Kupfer, also von den Kernladungszahlen Z 56 bis 29 variiert, von $Z = 56$ bis $Z = 42$ (Molybdän) die Intensitätsreihenfolge der drei L-Niveaus L_{III}, Z_{II}, L_{I} ist, wie sie sich auch aus den Absorptionsmessungen mit Röntgenstrahlen ergibt. Bei Strontium, $Z = 38$, sind alle drei L-Niveaus etwa gleich stark vertreten, und bei $Z = 29$, wo also die eingestrahlte Energie schon groß im Vergleich zur L-Energie ist, tritt das L_{I}-Niveau am stärksten hervor.

Ellis und Skinner finden nun beim RaB in ihrem C- und in ihrem D-Gebiet (Wellenlängen der auslösenden γ-Strahlen zwischen $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ und $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ cm) im Einklang mit den nach Robinson zu erwartenden Resultaten die Reihenfolge $L_{\mathrm{I}}\, L_{\mathrm{II}}\, L_{\mathrm{III}}$. Dagegen haben sie im Gebiet der ganz harten γ-Strahlen mit Wellenlängen bis $3 \cdot 10^{-10}$ cm wieder nur die L_{III}-Kante; es sollte also hier wieder eine zweite Umkehr der Reihenfolge der L-Kanten eintreten, was nicht sehr wahrscheinlich ist und eben nur daher rührt, daß die Verfasser mit den Ablösungsarbeiten des Bleies rechnen. Wählt man dagegen die Ablösungsarbeiten des entstehenden Atoms ($Z = 83$), so muß man, wie ich schon gezeigt habe, die L_I-Kante heranziehen und bleibt so in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß für große eingestrahlte Energien die L_I-Kante vorherrscht.

Der zweite, experimentelle Punkt, der zugunsten der Auslösung der β-Strahlen im entstehenden Atom spricht, ist folgender:

Es ist klar, daß, wenn die Auslösung im entstehenden Atom erfolgt und dieses eine höhere Kernladung hat als das zerfallende Atom (β-Um-

[1]) H. Robinson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 455, 1923.

wandlung), die aus den Energien E_β der sekundären β-Strahlen berechneten γ-Strahlenenergien E_γ etwas größer ausfallen müssen. Denn die Ablösungsarbeiten A sind ja für das Atom mit höherer Ordnungszahl größer, und es gilt die Einsteinsche Gleichung

$$E_\gamma = E_\beta + A.$$

Die Größe E_γ kann man nun noch dadurch überprüfen, daß man die γ-Strahlen auf eine andere Substanz auffallen läßt, und die in dieser Substanz ausgelösten β-Strahlen untersucht. Wählt man beispielsweise Platin und wird die Energie der in Platin erzeugten β-Strahlen mit E_β^{Pt}, die Ablösungsarbeit A^{Pt} bezeichnet, so muß jetzt $E_\gamma = E_\beta^{Pt} + A^{Pt}$ und daher $E_\beta^{Pt} - E_\beta^{Ra\,B} = A^X - A^{Pt}$ sein, wenn A^X die noch unbestimmt gelassene Ablösungsarbeit, die für das radioaktive Atom einzusetzen ist, bedeutet. Nun haben Ellis und Skinner solche Versuche ausgeführt. Sie haben die durchdringenden γ-Strahlen von RaB auf Platin auffallen lassen und die ausgelösten β-Strahlen im Magnetfeld untersucht.

RaB ist ein β-strahlendes Bleiisotop, sein Umwandlungsprodukt ein Wismutisotop. Setzt man für A^X erstens die K-Energie des Bleies, zweitens die des Wismuts ein, so ist in Volt gemessen

$$K^{Pb} - K^{Pt} = 0{,}095,$$
$$K^{Bi} - K^{Pt} = 0{,}119.$$

Ellis und Skinner fanden aus ihren experimentellen Beobachtungen für diesen Wert bei sämtlichen aus dem K-Niveau stammenden β-Linien Werte zwischen 0,111 und 0,113, also Werte, die auch dafür sprechen, daß die Ablösung im entstandenen Wismutatom und nicht im zerfallenden Bleiatom vor sich geht. Man sieht also, daß man durch die Annahme, daß die γ-Strahlung nach dem Austritt der Korpuskularstrahlung aus dem Kern emittiert wird, nicht nur ein Verständnis für das Auftreten der γ-Strahlung bei α- und β-Umwandlungen gewinnt, sondern daß auch alle experimentellen Beobachtungen damit im besten Einklang stehen. Und man vermeidet damit auch die von Ellis und Skinner gemachte, sehr schwierige Hypothese, daß für die schnellen γ-Strahlen die Elektronenanordnung noch dem ursprünglichen Atom, für die langsame γ-Strahlung aber schon dem umgewandelten entsprechen soll.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Frage der primären β-Strahlen, d. h. der Zerfallselektronen eingegangen. Ellis hat ursprünglich die Ansicht vertreten, daß die aus dem Kern kommenden Elektronen primär über einen gewissen kontinuierlichen Geschwindigkeitsbereich verteilt

seien, während ich von der Annahme ausging, daß der β-Strahlenzerfall ganz analog der α-Strahlung unter Aussendung eines Elektrons von scharf definierter Geschwindigkeit vor sich geht und die Verwaschung durch sekundäre Einflüsse zustande kommt. Ich konnte dann zeigen, daß beim UX_1 ein relativ schmales verwaschenes Band primärer β-Strahlen vorhanden sei und drei scharfe Linien, die durch die K_α-Strahlung aus dem L-, M- und N-Niveau ausgelöst werden. Die K-Strahlung wird in diesem Fall durch die primären β-Strahlen so stark angeregt, weil die Energie der primären β-Strahlen nahe der Anregungsenergie liegt. Natürlich ist das übrigbleibende verwaschene Band primärer Elektronen aus denjenigen Elektronen gebildet, die nicht im K-Niveau absorbiert wurden und die durch Zusammenstöße wechselnder Art oder sonstige sekundäre Einflüsse verschiedene kleinere Geschwindigkeitsverluste erlitten haben.

Ellis und Skinner wenden nun gegen diese Deutung zunächst ein, daß die von mir aus den Beobachtungen berechnete Strahlungsenergie zwischen den beiden K_α-Linien liegt und von der durchdringenderen, deren stärkeres Hervortreten man erwarten müßte, um etwa 2 Proz. in der Energie abweicht. Sie erklären daher, daß diese γ-Strahlung gar nicht die K-Strahlung sei, sondern eine zufällig mit ihr so nahe zusammenfallende Kern-γ-Strahlung. Dagegen möchte ich bemerken, daß die Untersuchung von UX_1 große Schwierigkeiten bietet, weil die Substanz nicht wie RaB und RaC in unendlich dünner Schicht hergestellt werden kann, sondern durch chemische Trennungen, also mit sichtbaren Trägermengen vermischt, gewonnen werden muß. Diese endlichen Schichtdicken bedingen also eine gewisse Verwaschung der β-Linien, und ich habe auch schon früher betont, daß daher meine $H\varrho$-Messungen, besonders auch wegen der räumlich kleinen Magnetfelder, die mir zur Verfügung stehen, nicht genauer als auf etwa 1 Proz. durchführbar sind. Dies bedingt dann notwendig einen Fehler von etwa 2 Proz. in den Energiemessungen. Außerdem aber ist nach den Erfahrungen über die Intensitätsfolge des L-Niveaus möglicherweise das L_{I}-, M_{I}- und N_{I}-Niveau heranzuziehen, statt der von mir gewählten mittleren L_{II}, M_{III} und N_{IV}, wodurch die berechnete Energie mit der Energie der K_α-Linie auf 1,1 Proz. in Übereinstimmung käme. Vor allem aber kommen nach dem oben Gesagten wahrscheinlich nicht die Ablösungsarbeiten des Elements 90, sondern die des Elements 91 in Betracht, und für dieses sind die Absorptionskanten nicht gemessen. Einen gewissen Einfluß könnte auch noch der Umstand haben, daß bei der Auslösung von L-, M-, N-Elektronen durch die

$K\alpha$-Strahlung ein L-Niveau am Elektron fehlt, und dadurch zumindest die L-Ablösungsarbeit etwas verändert sein kann.

Ellis und Skinner lehnen meine Deutung beim UX_1 hauptsächlich darum ab, weil sie auf folgendem Standpunkt stehen. Erstens soll die γ-Strahlung der primären β-Strahlung zeitlich vorangehen — ich habe gezeigt, daß das Gegenteil sehr wahrscheinlich ist. Wenn nun die γ-Strahlung der β-Strahlung vorangeht, so muß jede β-strahlende Substanz eine Kern-γ-Strahlung besitzen, also soll die Wellenstrahlung des UX_1 nach Ellis und Skinner nicht die charakteristische K-Strahlung, sondern Kern-γ-Strahlung sein. Es mag hier erwähnt sein, daß ja RaE und ThC auch sicher keine Kern-γ-Strahlen besitzen. Zweitens geben die Verfasser in ihrer letzten Arbeit zwar zu, daß die primären β-Strahlen beim Austritt aus dem Kern eine definierte Geschwindigkeit haben müssen; die β-Strahlen sollen aber nur zwischen Kern- und K-Ring inhomogen werden und keinerlei Energieverluste im K-Ring selbst oder hinter demselben erleiden, daß, wie die Verfasser zur Rechtfertigung ihres früheren Standpunktes sagen, es unwesentlich sei, ob man behauptet, die Inhomogenität stamme aus dem Kern oder nicht, sie stamme jedenfalls aus dem Gebiet zwischen Kern- und K-Ring. Diese Annahme, daß die primären β-Strahlen beim Durchgang durch die Elektronenhülle keinerlei Ionisationsprozesse hervorrufen sollen, scheint mir allen bekannten Beobachtungen zu widersprechen. Wir wissen ja, daß, wenn Kathoden- oder β-Strahlen auf Materie auftreffen, sie charakteristische Strahlung und sekundäre β-Strahlen auslösen, und um so mehr ist dies für das eigene Atom zu erwarten. Und ein direkter Beweis für diese Vorgänge liegt außerdem beim RaE vor. RaE besitzt keinerlei Kern-γ-Strahlung; trotzdem haben Rutherford und Richardson[1]) das Vorhandensein der charakteristischen L-Strahlung und J. Curie und S. Fourier[2]) das Vorhandensein der charakteristischen K-Strahlung nachgewiesen. Hier kann kein Zweifel sein, daß die charakteristische Strahlung durch die primäre β-Strahlung angeregt ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß man die Beobachtungen über das Auftreten monochromatischer γ-Strahlen bei α- und β-Strahlenumwandlungen am einfachsten durch die Deutung verständlich macht, daß die γ-Strahlen nach dem Austritt der Korpuskularteilchen aus dem Kern emittiert

[1]) E. Rutherford und R. Richardson, Phil. Mag. **26**, 324, 1913.
[2]) J. Curie und Fourier, C. R. **176**, 1301, 1923.

werden. Die γ-Strahlen sind gewissermaßen eine Folge der durch die Abspaltung der elektrisch geladenen Teilchen hervorgerufenen Kernstörung.

2. Daher sind bei der Entstehung der sekundär in der äußeren Elektronenhülle ausgelösten β-Strahlung die Niveauenergien des umgewandelten Atoms maßgebend.

3. Einige von C. D. Ellis und H. W. B. Skinner experimentell gefundene Resultate, die die Verfasser zur Einführung besonderer Hypothesen nötigen, können von diesem Standpunkt aus einheitlich gedeutet werden.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Juni 1924.

Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese.

Von **Bose** (Dacca-University, Indien).

(Eingegangen am 2. Juli 1924.)

Der Phasenraum eines Lichtquants in bezug auf ein gegebenes Volumen wird in „Zellen" von der Größe h^3 aufgeteilt. Die Zahl der möglichen Verteilungen der Lichtquanten einer makroskopisch definierten Strahlung unter diese Zellen liefert die Entropie und damit alle thermodynamischen Eigenschaften der Strahlung.

Plancks Formel für die Verteilung der Energie in der Strahlung des schwarzen Körpers bildet den Ausgangspunkt für die Quantentheorie, welche in den letzten 20 Jahren entwickelt worden ist und in allen Gebieten der Physik reiche Früchte getragen hat. Seit der Publikation im Jahre 1901 sind viele Arten der Ableitung dieses Gesetzes vorgeschlagen worden. Es ist anerkannt, daß die fundamentalen Voraussetzungen der Quantentheorie unvereinbar sind mit den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik. Alle bisherigen Ableitungen machen Gebrauch von der Relation

$$\varrho_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} E,$$

d. h. von der Relation zwischen der Strahlungsdichte und der mittleren Energie eines Oszillators, und sie machen Annahmen über die Zahl der Freiheitsgrade des Äthers, wie sie in obige Gleichung eingeht (erster Faktor der rechten Seite). Dieser Faktor konnte jedoch nur aus der klassischen Theorie hergeleitet werden. Dies ist der unbefriedigende Punkt in allen Ableitungen, und es kann nicht wundernehmen, daß immer wieder Anstrengungen gemacht werden, eine Ableitung zu geben, die von diesem logischen Fehler frei ist.

Eine bemerkenswert elegante Ableitung ist von Einstein angegeben worden. Dieser hat den logischen Mangel aller bisherigen Ableitungen erkannt und versucht, die Formel unabhängig von der klassischen Theorie zu deduzieren. Von sehr einfachen Annahmen über den Energieaustausch zwischen Molekülen und Strahlungsfeld ausgehend, findet er die Relation

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha_{mn}}{e^{\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{kT}} - 1}.$$

Indessen muß er, um diese Formel mit der Planckschen in Übereinstimmung zu bringen, von Wiens Verschiebungsgesetz und Bohrs Korrespondenzprinzip Gebrauch machen. Wiens Gesetz ist auf die klassische

Theorie gegründet, und das Korrespondenzprinzip nimmt an, daß die Quantentheorie mit der klassischen Theorie in gewissen Grenzfällen übereinstimme.

In allen Fällen scheinen mir die Ableitungen nicht genügend logisch gerechtfertigt. Dagegen scheint mir die Lichtquantenhypothese in Verbindung mit der statistischen Mechanik (wie sie durch Planck den Bedürfnissen der Quantentheorie angepaßt worden ist) für die Ableitung des Gesetzes unabhängig von der klassischen Theorie hinreichend zu sein. Im folgenden will ich die Methode kurz skizzieren.

Die Strahlung sei in das Volumen V eingeschlossen und ihre Gesamtenergie E sei gegeben. Es seien verschiedene Sorten von Quanten von der jeweiligen Anzahl N_s und Energie $h\nu_s$ vorhanden ($s = 0$ bis $s = \infty$). Die Totalenergie E ist dann

$$E = \sum_s N_s h\nu_s = V\int \varrho_\nu d\nu. \tag{1}$$

Die Lösung des Problems verlangt dann die Bestimmung der N_s, welche ϱ_ν bestimmen. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit für jede durch beliebige N_s charakterisierte Verteilung angeben können, dann wird die Lösung durch die Bedingung bestimmt, daß diese Wahrscheinlichkeit bei Wahrung der Nebenbedingung (1) ein Maximum sein soll. Diese Wahrscheinlichkeit wollen wir nun aufsuchen.

Das Quantum hat ein Moment vom Betrage $\frac{h\nu_s}{c}$ in der Richtung seiner Fortbewegung. Der Momentanzustand des Quantums wird charakterisiert durch seine Koordinaten x, y, z und die zugehörigen Momente $p_x p_y p_z$; diese sechs Größen können als Punktkoordinaten in einem sechsdimensionalen Raum aufgefaßt werden, wobei wir die Beziehung haben

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^2},$$

vermöge welcher der genannte Punkt auf einer durch die Frequenz des Quants bestimmten Zylinderfläche zu bleiben gezwungen ist. Zum Frequenzbereich $d\nu_s$ gehört in diesem Sinne der Phasenraum

$$\int dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z = V \cdot 4\pi\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{h\,d\nu}{c} = 4\pi\frac{h^3\nu^2}{c^3} V d\nu.$$

Wenn wir das gesamte Phasenvolumen in Zellen von der Größe h^3 einteilen, gehören zum Frequenzbereich $d\nu$ also $4\pi V \frac{\nu^2}{c^3} d\nu$ Zellen. In bezug auf die Art dieser Einteilung kann nichts Bestimmtes gesagt werden.

Indessen muß die Gesamtzahl der Zellen als die Zahl der möglichen Anordnungen eines Quants in dem gegebenen Volumen angesehen werden. Um der Tatsache der Polarisation Rechnung zu tragen, erscheint es dagegen geboten, diese Zahl noch mit 2 zu multiplizieren, so daß wir für die Zahl der zu $d\nu$ gehörigen Zellen $8\pi V \frac{\nu^2 d\nu}{c^3}$ erhalten.

Nun ist es einfach, die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines (makroskopisch definierten) Zustandes zu berechnen. Es sei N^s die Zahl der zum Frequenzbereich $d\nu^s$ gehörigen Quanten. Auf wie viele Arten können diese auf die zu $d\nu^s$ gehörigen Zellen verteilt werden? Sei p_0^s die Zahl der vakanten Zellen, p_1^s die Zahl derer, die ein Quant enthalten, p_2^s die Zahl der Zellen, die zwei Quanten enthalten usf. Die Zahl der möglichen Verteilungen ist dann

$$\frac{A^s!}{p_0^s!\, p_1^s! \ldots}, \quad \text{wobei} \quad A^s = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu^s,$$

und wobei

$$N^s = 0 \cdot p_0^s + 1 \cdot p_1^s + 2 p_2^s \ldots$$

die Zahl der zu $d\nu^s$ gehörigen Quanten ist.

Die Wahrscheinlichkeit des durch sämtliche p_r^s definierten Zustandes ist offenbar

$$\prod_s \frac{A^s!}{p_0^s!\, p_1^s! \ldots}.$$

Mit Rücksicht darauf, daß wir die p_r^s als große Zahlen betrachten können, haben wir

$$\lg W = \sum_s A^s \lg A^s - \sum_s \sum_r p_r^s \lg p_r^s,$$

wobei

$$A^s = \sum_r p_r^s.$$

Dieser Ausdruck soll ein Maximum sein unter der Nebenbedingung

$$E = \sum_s N^s h\nu^s; \quad N^s = \sum_r r p_r^s.$$

Die Durchführung der Variation liefert die Bedingungen

$$\sum_s \sum_r \delta p_r^s (1 + \lg p_r^s) = 0, \qquad \sum_s \delta N^s h\nu^s = 0$$

$$\sum_r \delta p_r^s = 0 \qquad \delta N^s = \sum_r r \delta p_r^s.$$

Hieraus folgt

$$\sum_s \sum_r \delta p_r^s (1 + \lg p_r^s + \lambda^s) + \frac{1}{\beta} \sum_s h\nu^s \sum_r r \delta p_r^s = 0.$$

Daraus folgt zunächst

$$p_r^\varepsilon = B^\varepsilon e^{-\frac{r h \nu^\varepsilon}{\beta}}.$$

Da aber

$$A^\varepsilon = \sum_r B^\varepsilon e^{-\frac{r h \nu^\varepsilon}{\beta}} = B^\varepsilon \left(1 - e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}\right)^{-1},$$

so ist

$$B_\varepsilon = A^\varepsilon \left(1 - e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}\right).$$

Ferner hat man

$$N^\varepsilon = \sum_r r p_r^\varepsilon = \sum_r r A^\varepsilon \left(1 - e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}\right) e^{-\frac{r h \nu^\varepsilon}{\beta}}$$

$$= \frac{A^\varepsilon e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}}.$$

Mit Rücksicht auf den oben gefundenen Wert von A^ε ist also

$$E = \sum_\varepsilon \frac{8\pi h \nu^{\varepsilon 3} d\nu^\varepsilon}{c^3} V \frac{e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}}.$$

Mit Benutzung der bisherigen Resultate findet man ferner

$$S = k\left[\frac{E}{\beta} - \sum_\varepsilon A^\varepsilon \lg\left(1 - e^{-\frac{h\nu^\varepsilon}{\beta}}\right)\right],$$

woraus mit Rücksicht darauf, daß $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, folgt, daß $\beta = kT$. Setzt man dies in obige Gleichung für E ein, so erhält man

$$E = \sum_\varepsilon \frac{8\pi h \nu^{\varepsilon 3}}{c^3} V \frac{1}{e^{\frac{h\nu^\varepsilon}{kT}} - 1} d\nu^\varepsilon,$$

welche Gleichung Plancks Formel äquivalent ist.

(Übersetzt von A. Einstein.)

Anmerkung des Übersetzers. Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet nach meiner Meinung einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantentheorie des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.

Über die Strahlungsemission des Platins.

Von **M. Czerny** in Berlin.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1924.)

Glühende Metalle emittieren unter flachem Winkel eine Strahlung, die weitgehend linear polarisiert ist. Nach der Theorie ist zu erwarten, daß dieses Verhalten in besonders hohem Maße bei ultraroter Strahlung auftritt und fast vollständig lineare Polarisation erreicht wird. In vorliegenden Messungen wird dies bei Platin für die Wellenlänge $\lambda = 6{,}8\,\mu$ bestätigt.

Glühende Metalle mit blanker Oberfläche emittieren bekanntlich eine partiell polarisierte Strahlung. Der Polarisationsgrad ist Null in der Richtung der Flächennormalen, er wächst bis über 90 Proz. für Strahlen, die unter sehr flachem Winkel emittiert werden. Die Erscheinung läßt sich rechnerisch verfolgen, indem man zunächst aus den optischen Konstanten des glühenden Metalls das Reflexionsvermögen für linear polarisierte Strahlung R_s und R_p als Funktion des Einfallswinkels φ berechnet. Dann ist das Absorptionsvermögen für die betreffende Strahlung $(1 - R_s)$ und $(1 - R_p)$, und nach dem Kirchhoffschen Gesetz ist das Emissionsvermögen E_s und E_p diesen Größen proportional.

Die Arbeiten[1]), die sich bisher mit diesem Gegenstand befaßt haben, hatten im wesentlichen als Ziel die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu prüfen und die optischen Konstanten festzulegen. Sie sind fast alle für die sichtbare Strahlung durchgeführt. Es wurden dabei zum Teil schon recht hohe Polarisationsgrade beobachtet, z. B. in einer Arbeit von Laue und Martens[1]) das Verhältnis $E_s/E_p = 0{,}049$ bei $\varphi = 86^\circ$ (Pt bei 900° C rotes Licht). Nun besagen die Formeln, daß sich für ultrarote Strahlen noch höhere Polarisationsgrade ergeben müssen, und ich habe deshalb einige Messungen angestellt, um einerseits diese Aussagen der Theorie zu prüfen und andererseits zu untersuchen, ob man etwa auf diesem Wege eine Strahlungsquelle erhält, die von vornherein eine praktisch linear polarisierte Strahlung ergibt und so für anderweitige Messungen ein bequemes Hilfsmittel darstellt.

Die Versuchsanordnung (Fig. 1) bestand aus einem Platinblech als Strahlungsquelle, 26 cm lang, 3,1 cm breit, 0,072 mm dick, geheizt durch einen Wechselstrom auf etwa 850° C. Das Blech war horizontal aufgespannt und konnte um eine horizontale Achse um meßbare Winkel

[1]) Eine Literaturübersicht bei Laue und Martens, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 522, 1907.

gedreht werden. Die Strahlung fiel durch einen wagerechten Spalt S_1, der so schmal gewählt war, daß er auch bei der flachsten Stellung des Blechs, mit der gemessen wurde, gleichmäßig von Strahlung durchsetzt wurde. Durch ihn wurden die Randpartien des Blechs abgeblendet. Hinter dem Spalt stand die Fallklappe F zum Unterbrechen der Strahlung. Der Hohlspiegel H_1 warf die Strahlen in den Spalt S_2, der in der Brennebene des Hohlspiegels stand. Dieser Spalt wurde in der Größe so gewählt, daß nur solche Strahlenbündel hindurchfallen konnten, die aus dem ersten Spalt mit einem Öffnungswinkel von $\pm 0{,}5^0$ in vertikaler Richtung und $\pm 1^0$ in horizontaler Richtung herauskamen. Dann fiel die Strahlung durch den Polarisator P[1]). Er ist eine Kombination von einem Selenspiegel, der unter dem Polarisationswinkel steht, und von drei oberflächenversilberten Planspiegeln, die die Aufgabe haben, die durch den Selenspiegel entstandene Ablenkung des Strahlenbündels wieder

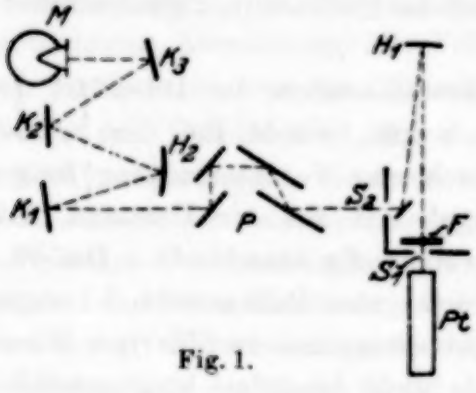


Fig. 1.

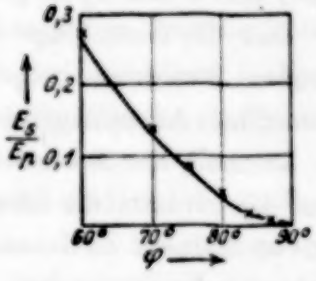


Fig. 2.

rückgängig zu machen. Der ganze Polarisator ist um seine Längsachse drehbar, so daß man jedes beliebige Polarisationsazimut einstellen kann. Es folgten noch drei Reststrahlenplatten aus Kalkspat K_1, K_2, K_3, die eine Reststrahlung von der Wellenlänge $6{,}76\,\mu$ liefern. (Die langwelligeren Kalkspat-Reststrahlen wurden durch das Steinsalzfenster des Empfangsinstruments zurückgehalten.) Der Hohlspiegel H_2 konzentrierte die Strahlung auf das Thermoelement des Mikroradiometers M.

Um E_s/E_p zu bestimmen, d. h. das Verhältnis, in dem das Pt-Blech Strahlen emittiert, deren elektrischer Vektor horizontal oder vertikal schwingt, wurde der Ausschlag des Mikroradiometers bei den vier Hauptstellungen des Polarisators beobachtet. Das Ausschlagsverhältnis A_1/A_2 bei zwei aufeinanderfolgenden Stellungen des Polarisators gibt angenähert das Verhältnis E_s/E_p. Um den genauen Wert zu erhalten, hat

[1]) Angegeben von Pfund, John Hopkins Univ. Circ. 1906, Heft 4, S. 13.

man noch zwei Korrekturen anzubringen, von denen die erste berücksichtigt, daß die Apparatur eine etwas verschiedene Durchlässigkeit besitzt für Strahlen, deren elektrischer Vektor horizontal oder vertikal schwingt (hauptsächlich bedingt durch die Reflexion an den Reststrahlenplatten). Eine zweite Korrektur ist erforderlich, weil der Polarisator diejenige Strahlungskomponente, die er eigentlich ganz auslöschen sollte, noch zum Bruchteil eines Prozentes durchläßt. Beide Korrekturwerte lassen sich genau ermitteln, indem man einmal eine Strahlung durch die Apparatur fallen läßt, von der man weiß, daß sie rein linear polarisiert ist, das andere Mal eine Strahlung, die ganz unpolarisiert ist. Erstere Strahlung wurde realisiert, indem die Strahlung des Pt-Blechs, die an sich schon fast vollständig linear polarisiert war, noch an einem Selenspiegel unter dem Polarisationswinkel reflektiert wurde, ehe sie in den Spalt S_1 fiel. Um die unpolarisierte Strahlung zu erhalten, wurde ein besonderes vertikal gestelltes, glühendes Pt-Blech (mit geschwärzter Oberfläche) hinter den Spalt gestellt.

Daß die Ausschläge des Mikroradiometers der Intensität der einfallenden Strahlung proportional waren, wurde für den in Betracht kommenden Ausschlagsbereich durch eine Voruntersuchung festgestellt. Die Reinheit der Reststrahlen ergab sich aus dem Umstand, daß eine dünne Quarzplatte die Strahlung vollständig absorbierte. Das Pt-Blech war von Heraeus in Hanau in einem guten Politurzustand bezogen und wurde vor den Versuchen in Salpetersäure und destilliertem Wasser gekocht. Die Glühtemperatur wurde nicht besonders hoch gewählt (etwa 850° C), um ein Mattwerden der Oberfläche zu vermeiden. Trotzdem war nach Beendigung der Versuche ein leichtes Nachlassen der Politur wahrzunehmen.

Die Messungsresultate sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 2 verzeichnet. Sie zeigen, daß bei $\varphi = 87^0$ die eine Strahlungskomponente

φ	E_s / E_p beob.	E_s / E_p ber.
60°	0,2776	0,2664
70	0,1380	0,1305
75	0,0837	0,0782
80	0,0447	0,0383
84	0,0189	0,0163
87	0,0084	0,0059

die andere um mehr als das Hundertfache übertrifft, so daß man in diesem Bereich schon von einer linear polarisierten Strahlung sprechen kann.

Zum Vergleich sind die Werte von E_s/E_p eingetragen, wie sie sich für $n = 23{,}14$ und $k = 1$ aus den bekannten Formeln der Theorie der Metallreflexion berechnen. Der Wert von n ist mit Hilfe der Formel $n = nk = 5{,}48\sqrt{\lambda/w}$ aus der Wellenlänge λ der Reststrahlen und dem spezifischen Widerstand w des Pt-Blechs bei der Emissionstemperatur berechnet. Hagen und Rubens haben in einer Arbeit[1]) gezeigt, daß man mit dieser Formel, die im allgemeinen um so sicherere Werte liefert, je größer λ ist, für Platin schon bei Kalkspat-Reststrahlen eine leidliche Darstellung der Meßresultate erzielt. Die Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Werte zeigt, daß zwischen beiden im wesentlichen Verlauf Übereinstimmung herrscht, nur sind die beobachteten Werte alle etwas größer als die berechneten, der Polarisationsgrad ist also nach der Messung etwas kleiner als erwartet. Die Ursache dieser Abweichung kann zum Teil an der Unsicherheit der Bestimmung der optischen Konstanten nach obiger Formel liegen. Auf jeden Fall wirken aber im Sinne der beobachteten Abweichung alle Fehler der Oberflächenpolitur, kleine Kratzer, Staubkörner, was im folgenden nochmals zur Sprache kommt.

Außer dem Verhältnis E_s/E_p, das den Polarisationsgrad bestimmt, ist es noch von Interesse, die Größen E_s und E_p einzeln als Funktion von φ zu messen, weil sie die Intensität der Strahlung bestimmen. Bei der angegebenen Versuchsanordnung wird bei jeder Stellung des Pt-Blechs ein Strahlenbündel von konstantem Öffnungswinkel und konstantem Querschnitt benutzt, die Ausschläge des Mikroradiometers sind daher dem Emissionsvermögen des Blechs direkt proportional. Je nach der Stellung des Polarisators kann man daher den Verlauf von E_s oder E_p als Funktion von φ einzeln messen. Da ferner nach dem Kirchhoffschen Gesetz die Größen $(1 - R_s)$ und $(1 - R_p)$ dem entsprechenden Emissionsvermögen E_s und E_p proportional sind, so müssen die Größen $(1 - R)$ den entsprechenden Mikroradiometerausschlägen nach Multiplikation mit einem konstanten Faktor gleich sein. In Fig. 3 stellt die ausgezogene Kurve die berechnete Größe $(1 - R_p)$ dar, die Kreuze geben die beobachteten Mikroradiometerauschläge, multipliziert mit einem passend gewählten konstanten Faktor. Bei dieser Messung war der Spalt S_1 besonders schmal gestellt (1,3 mm), so daß die Beobachtungen bis 89° ausgedehnt werden konnten und hier das Absinken der Emission nach Überschreiten des Haupteinfallswinkels bei 88° 15′ erkennen lassen. In dem aufsteigenden Ast der Kurve ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung

[1]) Berl. Akad. Ber. 1910, S. 467.

gut. Die dann folgenden Abweichungen dürften erstens darauf zurückzuführen sein, daß das Strahlenbündel einen Öffnungswinkel von $\pm 0{,}5^0$ besaß, so daß der z. B. unter $88{,}5^0$ eingetragene Messungspunkt nur mit der mittleren Höhe der Kurve zwischen 88 und 89^0 übereinstimmen kann. Im gleichen Sinne verkleinernd wirkt hier auch jede kleinste Wellung des Pt-Blechstreifens, die auch bei sorgfältigster Aufspannung nicht ganz zu vermeiden ist.

In Fig. 4 ist in entsprechender Weise die Größe E_s dargestellt. Hier zeigt sich eine systematische Abweichung zwischen Rechnung und Messung. Der Rechnung nach soll die Emission für die s-Komponente nahezu linear gegen Null absinken für $\varphi \to 90^0$. Die gemessenen Werte streben aber deutlich einem endlichen Grenzwert zu. Diese Abweichungen

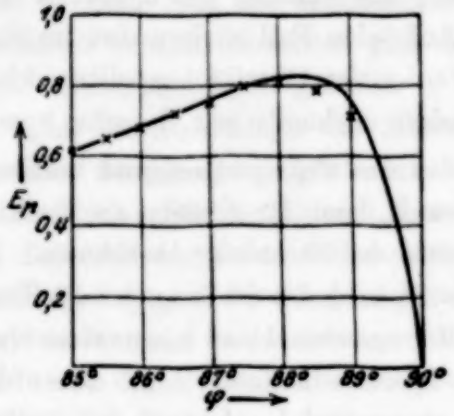


Fig. 3.

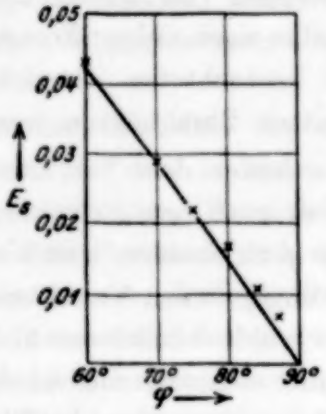


Fig. 4.

lassen sich nicht durch den Öffnungswinkel des Strahlenbündels oder kleine Wellungen des Blechs erklären, sondern zeigen, daß es sich um Fehler in der Oberflächenbeschaffenheit (Kratzer, Staubkörner) handeln muß, die verhindern, daß das Reflexionsvermögen die geforderten extrem hohen Werte erreicht und dementsprechend das Emissionsvermögen verschwindend klein wird. Dieser nicht genügende Abfall von E_s ist es, der auch bei dem Verhältnis E_s/E_p die etwas zu hohen Werte ergibt.

Der Versuch, entsprechende Messungen mit langwelligeren Reststrahlen (bei $25\,\mu$) zu machen, scheiterte an der zu geringen Intensität der s-Komponente.

Bei der Kalkspatanordnung wurde noch an Stelle des Pt-Blechs ein Auerstrumpf und ein Nernstbrenner hinter den Spalt S_1 gestellt und das Emissionsvermögen E_p dieser Strahler untereinander verglichen. Ich

erhielt beim Pt-Blech ($\varphi = 87^0$) 103 mm Ausschlag, beim Auerstrumpf 79, beim Nernststift (50 Watt) 137. Im Strahlengang war der Selenpolarisator eingeschaltet, der auch diejenige Komponente, die er nicht auslöscht, nur zu etwa 50 Proz. durchläßt. Beim Pt-Blech kann man ihn fortlassen, weil die emittierte Strahlung an sich schon linear polarisiert ist, und erhält dadurch die doppelte Intensität, also über 200 mm Ausschlag, während bei den anderen beiden Strahlungsquellen der Polarisator zur Erzielung der polarisierten Strahlung unbedingt notwendig ist. Es ergibt sich also hier eine Überlegenheit des Pt-Blechs als Quelle polarisierter Strahlung gegenüber Auerstrumpf und Nernstbrenner, allerdings mit der Einschränkung, daß bei allen drei Strahlungsquellen nur ein Bündel von gleichem Querschnitt und gleichem Öffnungswinkel entnommen wird, wie in vorliegendem Versuch.

Dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bin ich für die Überlassung der Geldmittel zur Beschaffung des Pt-Blechs zu Dank verpflichtet.

Die Masse als Funktion des Schwerepotentials.

Von **A. H. Bucherer** in Bonn.

(Eingegangen am 30. Juni 1924.)

Gestützt auf energetische Überlegungen und auf die Theorie der Atomstruktur leitet Verfasser die Masse einer im Schwerefelde ruhenden Materie ab. Das gefundene Gesetz wird auch auf Strahlungsmassen übertragen. Bei der Ableitung der kinetischen Energie eines im Schwerefelde sich bewegenden Körpers stellt er getrennt die radiale und transversale Energie auf unter Beiseitesetzung des Satzes vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten und unter Berücksichtigung der von ihm und anderen bestätigten Formel der Massenveränderlichkeit. Die aus der aufgestellten Gleichung sich ergebenden Perihelbewegungen der Planeten werden aufgeführt.

Bei der Ableitung der Gleichung für die Planetenbewegung habe ich den Weg eingeschlagen, die Masse eines Lichtquants im Schwerefelde zu bestimmen und dann durch Betrachtungen des Strahlungsgleichgewichts die gefundene Gesetzmäßigkeit von den Lichtquanten auf die gewöhnliche Materie zu übertragen[1]). Es ergab sich die Beziehung

$$M = M_0 \left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right),$$

wo M_0 und c_0 die Masse bzw. die Lichtgeschwindigkeit außerhalb des Bereichs der Schwerkraft bedeutet, deren Potential $-\frac{\mu}{r}$ ist. Dieses Ergebnis legte mir die Frage nahe, ob nicht auch ohne Umweg über die Lichtquanten dasselbe Resultat zu erzielen wäre. Dieser Frage sind die folgenden Betrachtungen hauptsächlich gewidmet.

Durch eine einfache Überlegung ergibt sich zunächst eine Beziehung zwischen der Energie einer Masse, die im Schwerefelde ruht, und derselben Masse außerhalb des Feldes. Bringe ich nämlich eine Masse M, z. B. die Masse eines Lithiumatoms unter maximaler Arbeitsleistung beliebig langsam in das Feld eines Zentralkörpers, so gewinne ich eine Arbeit $\frac{\mu M}{r}$.

Dann bleibt der Masse eine Energie:

$$M c^2 = M_0 c_0^2 - \frac{\mu M}{r}; \quad M c^2 = M_0 c_0^2 \left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{1}$$

---

[1]) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. **68**, 546, 1922; ferner „Die Planetenbewegung", Bonn 1924. Der Hinweis durch l. c. bezieht sich auf letztere Arbeit.

Mit dieser Festsetzung sind scheinbar die Möglichkeiten, einen Einfluß des Feldes auf die Eigenschaften der Materie zu finden, erschöpft. Eine weitere Überlegung zeigt aber, daß unsere Kenntnis von den Vorgängen im Innern des Atoms gestattet, einen Schritt weiterzugehen. Wir wissen, daß im Atom Elektronen um einen positiv geladenen Kern kreisen. Auch haben wir ein Urteil über den Bahnradius der Elektronen und die Winkelgeschwindigkeit ihrer Drehung, sowie über die auf sie wirkende Kraft. Diese Daten sind durch eine überwältigende Zahl genauer Beobachtungen mit merkwürdiger Übereinstimmung festgestellt worden. — Befindet sich nun ein Atom im Schwerefelde der Sonne im Abstande r, so überlagert sich dem inneren elektrischen Felde ein schwaches Schwerefeld, das als homogen zu betrachten ist. Es ist hier wesentlich, zu untersuchen, nach welchem Gesetz das Impulsmoment $\mathfrak{A}$ eines kreisenden Elektrons durch das Schwerefeld verändert wird. Wir beziehen die vektoriellen Kraftmomente auf den Mittelpunkt der positiven Ladung als Momentenpunkt. Unterscheiden wir dann die Kraft $\mathfrak{F}$, je nachdem sie eine elektrische Kraft oder die Schwerkraft ist, durch Indizes $\mathfrak{F}_e$ und $\mathfrak{F}_g$, so gilt die mechanische Gleichung für das Impulsmoment eines Elektrons, wenn die eckigen Klammern äußere Vektorprodukte darstellen:

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dt} = [\mathfrak{a}\,\mathfrak{F}_e] + [\mathfrak{a}\,\mathfrak{F}_g], \tag{2}$$

wo $\mathfrak{a}$ der vom Mittelpunkt zum Elektron gezogene Radiusvektor ist.

Da $\mathfrak{F}_e$ eine Zentralkraft ist, so verschwindet der erste Term der rechten Seite und es folgt:

$$\frac{d\mathfrak{A}_g}{dt} = [\mathfrak{a}\,\mathfrak{F}_g]. \tag{3}$$

Es ist daher das Impulsmoment, das vom Schwerefeld an und für sich herrührt,

$$\mathfrak{A}_g = \int [\mathfrak{a}\,\mathfrak{F}_g]\,dt.$$

Integriert man über die Periode τ einer Schwingung, so entspricht bei der Summierung jedem zu dt gehörenden Impulsmoment während einer Periode ein diametral gegenüberliegender gleicher Wert mit umgekehrtem Vorzeichen, so daß der Mittelwert des Gesamtimpulsmoments der Schwerkraft verschwindet, d. h.

$$\mathfrak{A}_g = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} [\mathfrak{a}\,\mathfrak{F}_g]\,dt = 0. \tag{4}$$

Dies ist auch ersichtlich, wenn wir die Gleichung, wie folgt, in skalarer Form schreiben:

$$\overline{A_g} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} aF\sin\omega t\,dt = \frac{1}{\tau}\left[\frac{aF}{\omega}\cos\omega t\right]_{\tau}^{0} = 0, \tag{5}$$

wo ω die Winkelgeschwindigkeit des Elektrons bedeutet. Man sieht, daß der größte Wert der Klammer für $\omega t = 0$ besteht. Dann ist nämlich das Impulsmoment, da für $t = 0$ die elektrische mit der Schwerkraft parallel ist,

$$A_g = \frac{Fa}{\omega}, \text{ wo } F \text{ gleich } \frac{\mu m}{r^2}. \tag{6}$$

Das Gesamtimpulsmoment hat für $\mathfrak{F}_e // \mathfrak{F}_g$ den Wert:

$$A_g = m a^2\omega \pm \frac{Fa}{\omega} = m a^2\omega\left(1 \pm \frac{\mu}{a r^2\omega^2}\right). \tag{7}$$

Es ist nun von Interesse, den Klammerwert zu vergleichen mit dem Klammerwert der Gl. (1). Bezeichnen wir $\frac{\mu}{r c_0^2}$ als Größe zweiter Ordnung, so erkennt man leicht, daß der Ausdruck $\frac{\mu}{a r^2\omega^2}$ eine kleine Größe höherer Ordnung ist, die vollständig zu vernachlässigen ist. Wir brauchen nämlich nur $\frac{1}{c_0^2}$ zu vergleichen mit $\frac{1}{a r\omega^2}$. Es ist beim Wasserstoffatom:

$$a = 5{,}3 \cdot 10^{-9},$$
$$\omega^2 = 4{,}4 \cdot 10^{32},$$

der Abstand der Erde:

$$r = 1{,}4 \cdot 10^{13}.$$

Man erkennt, daß der vom Schwerefeld herrührende Teil des Impulsmoments verschwindet. Das Impulsmoment ist mit anderen Worten unabhängig von ihm. Wir können also setzen für Kreis und Ellipse:

$$m a^2\omega = \text{const.} \tag{8}$$

Wir beachten weiter, daß Gl. (1), die für das Atom gilt, auch für dessen Teile gelten muß, also auch für das Elektron. Eine Betrachtung des radioaktiven Zerfalls eines Atoms ergibt dies: Zerfällt das Atom und treten dabei Elektronen mit großer Geschwindigkeit aus dem Kern aus, so muß bei diesem Vorgang die Gesamtmasse erhalten bleiben, was nur möglich ist, wenn die Energie des Kerns und der Elektronen nach

demselben Gesetz von dem Schwerepotential abhängig sind. Dies trifft zu für die gesamte kinetische und potentielle elektrische Energie des Elektrons. Wir sind daher durchaus berechtigt, zu schreiben:

$$m a^2 \omega^2 = m_0 a^2 \omega_0^2 \left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{9}$$

Aus (8) und (9) folgen die Beziehungen:

$$\text{a)}\quad \omega = \omega_0 \left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right),$$

$$\text{b)}\quad m = m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right),$$

und unter Benutzung von Gl. (1):

$$\text{c)}\quad c^2 = c_0^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r c_0^2}\right).$$

Wir gelangen so zum wichtigen Resultat, daß die Abhängigkeit der Masse der Materie vom Schwerefeld durch die Beziehung bestimmt ist:

$$M = M_0 \left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{10}$$

Wir wenden uns nunmehr der Frage zu, welche Schlüsse man aus dieser Gleichung ziehen kann bezüglich der Abhängigkeit der Masse der Lichtstrahlen vom Schwerefeld. Wir verfahren ganz analog unseren früheren Überlegungen, siehe l. c., und folgern, daß bei der Emission von Lichtmassen die strahlende Materie ebensoviel an Masse verlieren muß, wie die Masse der entstandenen Lichtstrahlen beträgt. Das ist aber nur dann möglich, wenn die Lichtmassen nach demselben Gesetz vom Schwerepotential abhängig sind wie die emittierende Materie. Es gilt also auch für die Masse m einer in einem Hohlraum befindlichen Strahlung die Beziehung:

$$m = m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right) \tag{11}$$

und mit Hilfe der Gleichung für die Lichtgeschwindigkeit erhält man für die Energie der Lichtmassen:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{12}$$

Bisher haben wir unsere Überlegungen auf allgemein bekannte Tatsachen aufgebaut. Wir können aber einen Schritt weitergehen, wenn wir die Lichtschwingungen auffassen als die eines vollkommen elastischen Mediums. Diese folgen dem Hookeschen Gesetze. Danach ist die

Kraft, mit der ein Ätherteilchen seiner Gleichgewichtslage zustrebt, proportional der Entfernung von der letzteren. Die Bewegung des Teilchens ist einfach harmonisch mit der Periode τ

$$x = a \sin\left(\frac{2\pi}{\tau} t + \alpha\right) \tag{13}$$

und die Gesamtenergie ist gleich der kinetischen Energie desselben Teilchens, wenn es sich mit konstanter Geschwindigkeit c, gleich der Lichtgeschwindigkeit, im Kreise bewegt. Die Winkelgeschwindigkeit ist $\omega = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi\nu$. Die Gesamtenergie ist dann:

$$E = \frac{m}{2} a^2 \omega^2 = E_0\left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right), \tag{14}$$

und da

$$m = m_0\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right),$$

so folgt

$$\omega = \omega_0\left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right) \text{ (Rotverschiebung)},$$

$$m a^2 \omega = \text{const}, \tag{15}$$

$$E = h\nu. \tag{16}$$

Wir erkennen aus dieser Beziehung, daß das Impulsmoment der Lichtmassen durch das Schwerefeld nicht beeinflußt wird. Die Energie ist also proportional der Schwingungsfrequenz. Hieraus ist natürlich nicht ohne weiteres der Schluß zu ziehen, daß ganz allgemein diese Proportionalität besteht.

Nach der Ableitung der transversalen Masse kann man die radiale finden, wie l. c. gezeigt wurde. Die erzielte Form kann man dann benutzen zur Aufstellung der Bewegungsgleichung, siehe l. c.:

$$\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right)\frac{m_0}{2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + \left(1 - \frac{2\mu}{r c_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2 r^2\right] = \frac{\mu m_0}{r}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\mu}{r c_0^2}\right) + K. \tag{17}$$

Einstein findet eine Gleichung, die dieser, bis auf die Klammer der rechten Seite, ganz analog ist.

Es ist zu bemerken, daß die Konstante K dieser Gleichung null, positiv oder negativ ist, je nachdem der Himmelskörper eine angenäherte Parabel, Hyperbel oder, wie dies bei der Planetenbewegung der Fall ist, eine Ellipse beschreibt. Im Falle der Hyperbelbewegung wird angenommen, daß der Himmelskörper bereits eine kinetische Energie besaß, bevor er in das Sonnensystem eintrat. Außerhalb des Schwerefeldes

bewegt sich aber der Körper geradlinig und gleichförmig. Läßt man in der Gl. (17) r beliebig wachsen, so muß die kinetische Energie des Körpers eine bestimmte Form annehmen, die von P. Lenard zuerst unter alleiniger Verwendung eines einfachen mechanischen Grundsatzes und des Hasenöhrlschen Satzes von der Masse der Energie unabhängig von der Relativitätstheorie gefunden worden ist. Es gilt dann die Beziehung

$$E_1 = \frac{m_0 v_0^2}{2}\left(1 + \frac{3}{4}\beta_0^2\right), \quad \text{wo } \beta_0 = \frac{v_0}{c_0}. \tag{18}$$

Scheinbar entspricht dieser Forderung Gl. (17) nicht, denn für $r = \infty$,

$$t_0 = t, \quad \frac{d\varphi}{dt} = 0, \quad \frac{dr}{dt} = v_0$$

folgt

$$E_0 = \frac{m_0 v_0^2}{2} = K.$$

Es ist einleuchtend, daß in Gl. (17) der Ausdruck

$$\frac{m_0}{2}\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt_0}\right)^2$$

in Gl. (18) übergehen muß. Es erleichtert unsere Betrachtungen, wenn wir für die Eigenzeit t_0 wieder durch t ersetzen, und wir erhalten dann

$$E_r = \frac{m_r}{2}\int_0^{v_r} d\,(v_r)^2 = \frac{m_0}{2}\left(1 + \frac{3\mu}{r c_0^2}\right)v_r^2, \tag{19}$$

wo v_r für die radiale Geschwindigkeit $\frac{dr}{dt}$ steht und wo m_r die radiale Masse bedeutet.

Es zeigt sich, daß dieser Ausdruck sich so umwandeln läßt, daß er in (18) übergeht. Hierzu verwenden wir einen vollständigeren Begriff der transversalen und radialen Masse m_t' und m_r'. Man gelangt nämlich, ohne sich die allgemeinen Sätze der Einsteinschen Relativitätstheorie zu eigen zu machen, aus den einfachen Beziehungen Lenards zu Formeln für die Masse, die mit den Einsteinschen identisch sind. Wir haben oben abgeleitet, daß die Ruhemasse im Schwerefelde

$$m_t = m_0\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right)$$

ist.

Bewegt sich nun der Körper senkrecht zur Kraftrichtung, so geht dieser Ausdruck über in

$$m_t' = m_0\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2} + \frac{1}{2}\beta^2\right). \tag{20}$$

Analog wird die radiale Masse:

$$m_r' = m_0\left(1 + \frac{3\mu}{r c_0^2} + \frac{3}{2}\beta^2\right). \tag{21}$$

Dann gewinnen wir aber die Formel für die radiale Energie:

$$E_r' = \frac{1}{2}\int_0^{v_r} m_r' d\,(v_r)^2 = \frac{1}{2} m_0 \int_0^{v_r}\left(1 + \frac{3}{2}\beta^2\right) d\,(v_r^2) + \frac{1}{2} m_0 \int_0^{v_r} \frac{3\mu}{r} d\beta^2 c_0^2. \tag{22}$$

Offenbar genügt Gl. (22) dem Ausdruck Gl. (18). Denn wird $r = \infty$, so ergibt sich in diesem Grenzfalle:

$$\frac{1}{2} m_0 \int_0^{v_r}\left(1 + \frac{3}{2}\beta^2\right) dv_r^2 = \frac{1}{2} m v_r^2\left(1 + \frac{3}{4}\beta^2\right). \tag{23}$$

Es bleibt nun übrig, zu beweisen, daß Gl. (22) mit Gl. (19) übereinstimmt, mit anderen Worten, daß tatsächlich:

$$E_r = \frac{m_r}{2}\int_0^{v_r} dv_r^2 = \frac{1}{2}\int_0^{v_r} m_r' dv_r^2. \tag{24}$$

Beachtet man, daß bei Vernachlässigung kleinerer Termen höherer Ordnung nach Gl. (17)

$$\frac{3\mu}{r c_0^2} = \frac{3}{2}\beta^2 - \frac{3K}{m_0 c_0^2}, \tag{25}$$

so ergibt sich für Gl. (22):

$$E_r = \frac{1}{2} m_0 v_r^2\left(1 + \frac{3}{4}\beta^2\right) + \frac{1}{2} m_0 v_r^2\left[\frac{3}{4}\beta^2 - \frac{3K}{m_0 c_0^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2} m_0 v_r^2\left(1 + \frac{3}{2}\beta^2 - \frac{3K}{m_0 c_0^2}\right)$$

und wegen (25)

$$= \frac{1}{2} m_0 v_r^2\left(1 + \frac{3\mu}{r c_0^2}\right),$$

was die Richtigkeit von Gl. (24) beweist.

Es verdient bemerkt zu werden, daß auf ganz anderem Wege bereits G. Jaffé, auf dem Boden der Einsteinschen allgemeinen Relativitätstheorie stehend, die Formeln für m_r' und m_t' gefunden hat. — Die Überlegungen zur Ableitung der transversalen Energie sind ganz analog. So

ergibt sich denn, wie l. c. angegeben, die Bewegungsgleichung für einen Planeten:

$$\left(1+\frac{3\mu}{rc_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+\left(1+\frac{\mu}{rc_0^2}\right)r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2=\frac{2\mu}{r}\left(1+\frac{1}{2}\frac{\mu}{rc_0^2}\right)-\frac{K}{m_0}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2;$$

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+\left(1-\frac{2\mu}{rc_0^2}\right)r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2=\frac{2\mu}{r}\left(1-\frac{5}{2}\frac{\mu}{rc_0^2}\right)-\frac{K}{m_0}\left(1-\frac{3\mu}{rc_0^2}\right).$$

Der Faktor von K trägt zur Perihelbewegung nicht bei und ist auch sonst astronomisch belanglos.

Zur Lösung bedürfen wir noch des Flächensatzes:

$$m_t r^2\frac{d\varphi}{dt}=Lm_0;\quad m_t=m_0\left(1+\frac{\mu}{rc_0^2}\right);\quad dt=dt_0\left(1+\frac{\mu}{rc_0^2}\right),\tag{a}$$

$$\left.\begin{aligned} m'r^2\frac{d\varphi}{dt'}&=L'm_0;\quad m_t'=m_0\left(1+\frac{\mu}{rc_0^2}+\frac{1}{2}\beta^2\right);\\ dt'&=dt_0\left(1+\frac{\mu}{rc_0^2}+\frac{\beta^2}{2}\right).\end{aligned}\right\}\tag{b}$$

(a) und (b) liefern:

$$m_0r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0=m_0'r^2\left(\frac{d\varphi}{dt'}\right)_0=Lm_0=L'm_0.$$

Die Lösung ergibt eine Perihelbewegung der Planeten, die in 100 Jahren beträgt für

Merkur 36″, Venus 7,4″, Erde[1]) 3,3″, Mars 1,1″.

Zusammenfassung.

1. Vermittelst energetischer Überlegungen und der Theorie der Elektronenbewegung im Atom wird die Masse als Funktion des Schwerepotentials abgeleitet und das Ergebnis auf die Lichtstrahlen übertragen.

2. Es wird gezeigt, wie man der experimentell feststehenden Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit außerhalb der Einsteinschen Theorie bei der Planetenbewegung Rechnung tragen kann und daß hierbei die früheren Ergebnisse in keiner Weise berührt werden. Dieses Verfahren hat gegenüber dem früheren den Vorzug der Strenge.

Bonn, im Juni 1924.

[1]) Anm. l. c. steht irrtümlich für die Perihelbewegung der Erde null Bogensekunden.

Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. II [1].

Stabilität und Bildungswärme dreiatomiger Molekeln und Ionen.

Von **W. Heisenberg** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Es werden im Anschluß an eine im Teil I versuchte Theorie der binären Molekeln diejenigen dreiatomigen Molekeln studiert, bei denen alle drei Atome bzw. Ionen auf einer Geraden liegen. Als Anwendung wird auf einen Nernstschen Einwand gegen die Kosselsche Theorie eingegangen.

Einleitung. Im folgenden soll im Anschluß an eine in Teil I versuchte Theorie der binären Molekeln vom Typus NaCl das Problem derjenigen polaren, dreiatomigen Molekeln behandelt werden, bei denen alle drei Atome auf einer Geraden liegen. Ob diese letztere Annahme für Molekel, wie H_2O, CO_2, zutrifft, soll nicht diskutiert werden; es sprechen bekanntlich manche Gründe dagegen. Wir werden aber zeigen, daß die Existenz eines elektrischen Moments nicht als Argument für ein Dreiecksmodell dieser Molekeln aufgefaßt werden darf, sondern daß dieses elektrische Moment im allgemeinen hervorgerufen sein kann durch eine charakteristische Unsymmetrie, die durch die Deformierbarkeiten der Ionen verursacht wird. Ferner soll im Anschluß an die hierbei durchzuführenden Rechnungen auf den bekannten Einwand von Nernst [2] gegen die Kosselsche Theorie eingegangen werden, der behauptet, daß neben Molekeln der Form H^+Cl^- nach Kossel stets auch eine beträchtliche Anzahl von Ionen der Form $H^+Cl^-H^+$ bzw. $Cl^-H^+Cl^-$ zu erwarten seien, was der Beobachtung widerspräche. Die entsprechende Rechnung unter Berücksichtigung der Deformierbarkeiten wollen wir am Beispiel des Na^+Cl^- durchführen [HCl verhält sich (vgl. Teil I) theoretisch komplizierter, weil der H-Kern in Cl^- eindringt] und zeigen, daß nur eine verschwindend kleine Menge solcher dreiatomiger Ionen $Na^+Cl^-Na^+$ bzw. $Cl^-Na^+Cl^-$ zu erwarten ist.

§ 1. Behandlung des Stabilitätsproblems. Wir nehmen (vgl. Fig. 1) an, daß eine dreiatomige Molekel gegeben sei, bestehend aus einem Z_0-fach geladenen Ion der Masse M_0 und zwei Z_1-fach geladenen Ionen der Masse M_1. Ist die ganze Molekel neutral, so muß

[1] M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

[2] W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 438. 8. bis 10. Aufl. Stuttgart 1921.

natürlich gelten $Z_0 + 2Z_1 = 0$. Die Abstände der Ionen seien r_1 bzw. r_2. Als Kräfte kommen in Betracht:

1. Die elektrostatischen Kräfte.
2. Eine Abstoßung von M_0 auf M_1 der Form $\frac{be^2}{r^n}$
3. Die Wirkung der Deformierbarkeiten.

Der Einfachheit halber nehmen wir im folgenden an, daß nur das Ion M_0 merklich deformierbar sei (Deformierbarkeit α vgl. Teil I). Die

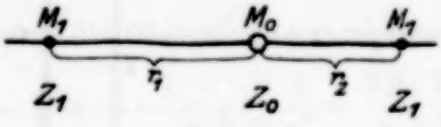


Fig. 1.

Verallgemeinerung auf Deformierbarkeit aller Ionen liefert prinzipiell nichts Neues — auch der Grenzfall, daß allein M_1 deformierbar sei, verhält sich genau, wie der hier behandelte —, würde aber die Rechnung außerordentlich komplizieren.

Bezeichnen wir mit $\mathfrak{p}$ das elektrische Moment von M_0, so wird die gesamte Energie der Molekel [vgl. Teil I, S. 404, Gl. (11)]

$$\varphi = Z_0 Z_1 e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{Z_1^2 e^2}{r_1 + r_2} + be^2\left(\frac{1}{r_1^n} + \frac{1}{r_2^n}\right) + \mathfrak{p} e Z_1\left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2}\right) + \frac{\mathfrak{p}^2}{2\alpha}. \tag{1}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathfrak{p}} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r_1} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r_2} = 0.$$

Die erste liefert

$$\mathfrak{p} = -Z_1 \alpha e\left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2}\right),$$

also

$$\varphi = Z_0 Z_1 e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{Z_1^2 e^2}{r_1 + r_2} + be^2\left(\frac{1}{r_1^n} + \frac{1}{r_2^n}\right) - \frac{\alpha Z_1^2}{2} e^2\left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2}\right)^2. \tag{2}$$

Wenn wir dimensionslose Größen einführen:

$$r_1 = u \cdot \sqrt[n-1]{nb}; \quad r_2 = v \cdot \sqrt[n-1]{nb}; \quad \frac{\alpha}{\sqrt[n-1]{(nb)^3}} = \beta, \tag{3}$$

so lauten die beiden anderen Gleichgewichtsbedingungen:

$$Z_0 Z_1 \frac{1}{u^2} + Z_1^2 \frac{1}{(u+v)^2} + \frac{1}{u^{n+1}} - Z_1^2 \beta\left(\frac{1}{u^2} - \frac{1}{v^2}\right)\frac{2}{u^3} = 0. \tag{4a}$$

$$Z_0 Z_1 \frac{1}{v^2} + Z_1^2 \frac{1}{(u+v)^2} + \frac{1}{v^{n+1}} + Z_1^2 \beta\left(\frac{1}{u^2} - \frac{1}{v^2}\right)\frac{2}{v^3} = 0. \tag{4b}$$

Betrachten wir nun etwa, um zu quantitativen Resultaten zu kommen, den Fall, wo M_1 die Ladung $+1$ und M_0 die Ladung -2 besitzt:

$$Z_0 = -2; \quad Z_1 = 1; \text{ ferner sei (vgl. Teil I) } n = 9.$$

Wir stellen den Verlauf von u als Funktion von v bzw. umgekehrt graphisch dar (Fig. 2 und 3). Im Fall $\beta = 0{,}5$ schneiden sich die

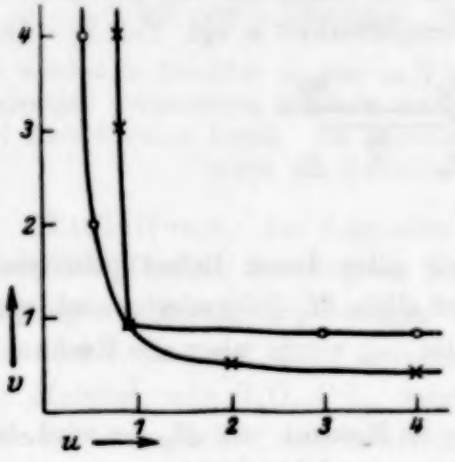


Fig. 2 ($\beta = 0{,}5$).

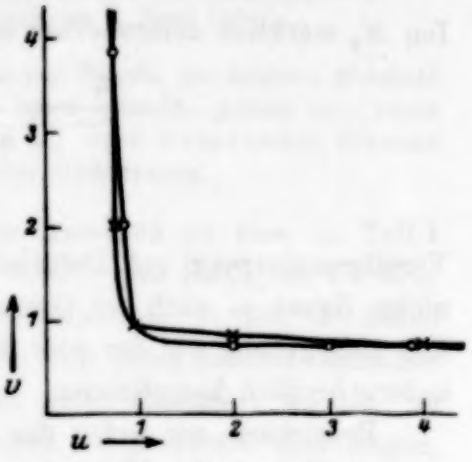


Fig. 3 ($\beta = 1{,}5$).

beiden Kurven (die natürlich symmetrisch um die Gerade $u = v$ liegen) nur in einem Punkt $u = v$.! Dieser Schnittpunkt muß immer vorhanden sein. Er bedeutet physikalisch, daß die beiden Ionen M_1 symmetrisch um M_0 herum liegen; es ist klar, daß diese Stellung bei geeigneter Wahl von $r_1 = r_2$ einen möglichen Gleichgewichtszustand darstellt.

Weit interessanter ist dagegen der Fall $\beta = 1{,}5$. Hier schneiden sich die Kurven (4a) und (4b) in drei Punkten. Es gibt also offenbar drei mögliche Gleichgewichtszustände. Neben dem mittleren, der dieselbe Bedeutung wie bei $\beta = 0{,}5$ hat, gibt es zwei gleichwertige unsymmetrische Gleichgewichtslagen, bei denen das eine Ion M_1 dem M_0-Ion erheblich näher ist, als das andere. Der physikalische Grund der Existenz einer solchen unsymmetrischen Gleichgewichtslage beruht auf der Polarisierbarkeit der Ionen. Das dem Ion M_0 nähere M_1-Ion polarisiert M_0 so stark, daß die Anziehungskraft auf das andere Ion M_1 erheblich verringert wird, daß also bei festgehaltenem ersten M_1-Ion die Gleichgewichtslage des zweiten nach außen rückt. Ist die Polarisierbarkeit von M_0 hinreichend groß, so rückt sie so weit nach außen, daß nunmehr auch die Rückwirkung des zweiten Ions auf M_0 und das erste Ion M_1 die Unsymmetrie der Gleichgewichtslage nicht mehr aufhebt.

Der Grenzfall zwischen dem Typus von Fig. 2 ($\beta = 0{,}5$) und Fig. 3 ($\beta = 1{,}5$) ist offenbar dadurch gegeben, daß im Punkte $u = v$

$$\frac{dv}{du} = -1$$

für beide Kurven (4a) und (4b) gilt. Denn dann berühren sich die beiden Kurven im Punkt $u = v$. Rechnen wir den zugehörigen Wert von β aus:

$$\frac{dv}{du} = -1 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \psi}{\partial v} = \frac{\partial \psi}{\partial u}, \tag{5}$$

wenn $\psi(u, v) = 0$ etwa die Gleichung (4a) repräsentiert; wir setzen also

$$\psi = -2 + \frac{1}{\left(1 + \frac{v}{u}\right)^2} + \frac{1}{u^8} - \frac{2\beta}{u}\left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{v^3}\right). \tag{6}$$

Wenn die Gleichung $\frac{dv}{du} = -1$ für $u = v$ erfüllt ist für (4a), so ist sie es von selbst aus Symmetriegründen für (4b). Wir erhalten also

$$\frac{\partial \psi}{\partial u} = -\frac{8}{u^9} + \frac{2\frac{v}{u^2}}{\left(1 + \frac{v}{u}\right)^3} + \frac{2\beta}{u^3}\left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{v^3}\right) + \frac{2\beta}{u} \cdot \frac{2}{u^3},$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial u}\right)_{u=v} = -\frac{8}{u^9} + \frac{1}{4u} + \frac{4\beta}{u^4};$$

daraus wegen $\psi_{u=v} = 0$, $\frac{1}{u^8} = \frac{7}{4}$:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial u}\right)_{u=v} = -\frac{14}{u} + \frac{1}{4u} + \frac{4\beta}{u \cdot \left(\frac{4}{7}\right)^{\frac{3}{8}}},$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{u=v} = \left(-\frac{2\frac{1}{u}}{\left(1 + \frac{v}{u}\right)^3} - \frac{2\beta}{u}\frac{2}{v^3}\right)_{u=v} = -\frac{1}{4u} - \frac{4\beta}{u \cdot \left(\frac{4}{7}\right)^{\frac{3}{8}}}.$$

Also folgt aus $\frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{\partial \psi}{\partial v}$:

$$+14 = 2\left(\frac{1}{4} + \frac{4\beta}{\left(\frac{4}{7}\right)^{\frac{3}{8}}}\right) \tag{7}$$

$$\beta = \frac{6{,}75}{4}\left(\frac{4}{7}\right)^{\frac{3}{8}} = 1{,}37. \tag{8}$$

Für $\beta < 1{,}37$ haben wir eine, für $\beta > 1{,}37$ drei Gleichgewichtslagen.

Wir müssen nun noch untersuchen, welche Gleichgewichtslage stabil und welche instabil ist. Betrachten wir also, um die Stabilität der Mittellage $u = v$ zu untersuchen, Schwingungen von M_0 gegen die in unverändertem gegenseitigen Abstand gehaltenen Ionen M_1; wir setzen also $r_1 = r + x$; $r_2 = r - x$; $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_0} + \frac{1}{2M_1}$.

Dann wird

$$\mu \ddot{x} + x\left(\frac{d^2\varphi(r+x,\, r-x)}{dx^2}\right)_{x=0} = 0,$$

oder wegen $\psi_{u=v} = 0$:

$$\mu\omega^2 = \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}\right)_{x=0} = 2\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial r_1^2} - \frac{\partial^2\varphi}{\partial r_1 \partial r_2}\right)_{x=0}$$
$$= -\frac{2e^2}{u^2(9\mathfrak{b})^{\frac{3}{8}}}\left(\frac{\partial\psi}{\partial u} - \frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{u=v}. \qquad (9)$$

Daraus folgt: Für $\beta < 1{,}37$, d. h. solange nur eine Gleichgewichtslage existiert, ist diese stabil. Sobald die zwei anderen Gleichgewichtslagen auftreten, wird die mittlere labil, die äußeren sind stabil. Dies Ergebnis war auch physikalisch vorauszusehen. Denn wenn man das dritte Ion vom Unendlichen kommend an die anderen heranbringt, so gewinnt man zunächst Arbeit wegen der Überschußladung der beiden ersten Ionen. Die erste auftretende Gleichgewichtslage muß also einem Minimum der Energie entsprechen.

Wir sind schließlich zu dem Resultat gekommen: Molekeln vom Typus $M_1^+ M_0^- M_1^+$ werden nur dann symmetrisch um M_0 gebaut sein, wenn die Polarisierbarkeit α von M_0 hinreichend klein ist [nach (3) und (8) muß sein: $\alpha < 1{,}37 \cdot (9\mathfrak{b})^{\frac{3}{8}}$]. Übersteigt α einen gewissen Grenzwert, so wird die symmetrische Lage der Ionen labil, die Molekel schlägt von selbst in eine unsymmetrische Lage $r_1 \neq r_2$ um. Dieser Schluß bleibt bestehen, auch wenn man die Polarisierbarkeit von M_1 mitberücksichtigt. Wir möchten in der geschilderten Unsymmetrie also den eigentlichen Grund für das Auftreten von elektrischen Momenten bei Molekeln, wie H_2O, CO_2 usw. sehen. Selbst wenn aus anderen Gründen auf eine Dreiecksform der betrachteten Molekel zu schließen sein sollte, so würde bei hinreichend großen Polarisierbarkeiten (und die müssen wir wohl immer bei Sauerstoffverbindungen annehmen) die berechnete Unsymmetrie bestehen bleiben. Wir möchten also für sehr wahrscheinlich halten, daß

etwa im H_2O die beiden H-Atome nicht gleich stark gebunden sind. Dieser Schluß bleibt auch wohl dann richtig, wenn die Annahme reiner Polarität für die betrachteten Molekeln nur noch eine sehr schlechte Annäherung bedeutet, denn der Einfluß der Deformierbarkeiten stellt gerade den ersten Schritt zu einem Übergang von der rein polaren zur nichtpolaren Bindung dar.

§ 2. Die Ionen $Na^+Cl^-Na^+$ und $Cl^-Na^+Cl^-$. Alle Schlüsse des vorigen Abschnitts lassen sich auch auf die jetzt zu behandelnden Ionen $Na^+Cl^-Na^+$ und $Cl^-Na^+Cl^-$ ausdehnen. Die Stabilitätsuntersuchung liefert nur insofern etwas anderes, wie in § 1, als oberhalb der Stabilitätsgrenze die äußeren Gleichgewichtslagen mit wachsendem β ins Unendliche rücken. Oberhalb einer zweiten Grenze existiert dann überhaupt keine Gleichgewichtslage mehr, d. h. etwa die Ionen $Na^+Cl^-Na^+$ zerfallen spontan in Na^+ und Na^+Cl^-. Wenn daher die Polarisierbarkeit über dieser zweiten Grenze läge, so existierten Gebilde, wie die von Nernst postulierten, überhaupt nicht; und es ist die Frage, ob nicht bei HCl, wo die relative Polarisierbarkeit offenbar am größten ist, dieser Fall eintritt. Aber da HCl einer sauberen theoretischen Berechnung nicht zugänglich ist, wollen wir NaCl untersuchen. Da läßt sich nun leicht feststellen, daß bei NaCl die Polarisierbarkeit unter beiden Stabilitätsgrenzen liegt, d. h. es existieren Ionen der von Nernst postulierten Form und sie sind symmetrisch gebaut.

Der Nernstsche Einwand gegen die Kosselsche Theorie beruht im wesentlichen darauf, daß nach der einfachen Kosselschen Annahme starrer Molekeln die Wärmetönung des Prozesses

$$3\,Na^+Cl^- \rightleftarrows Na^+Cl^-Na^+ + Cl^-Na^+Cl^-$$

gleich Null ist. In der Tat beträgt die elektrostatische Energie von Na^+Cl^- zunächst $-\frac{e^2}{r}$, die von $Na^+Cl^-Na^+$ bzw. $Cl^-Na^+Cl^-$ je $-\frac{3e^2}{2r}$, also ist die Wärmetönung

$$-\frac{3e^2}{r} + 2\cdot\frac{3}{2}\frac{e^2}{r} = 0.$$

Wir wollen diese Wärmetönung unter Berücksichtigung der Deformierbarkeiten ausrechnen. Bedeute α jetzt die Polarisierbarkeit des äußeren Ions (das innere ist aus Symmetriegründen nicht deformiert), so wird (bis auf quadratische Glieder in α):

$$\varphi = -\frac{3e^2}{2r} + \frac{2be^2}{r^9} - \frac{\alpha}{2}\cdot\frac{9}{8}\frac{e^2}{r^4}. \qquad (10)$$

Die Gleichgewichtsbedingung liefert:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{3e^2}{2r^2} - \frac{2 \cdot 9 b e^2}{r^{10}} + \frac{4\alpha \cdot 9}{2 \cdot 8} \frac{e^2}{r^5} = 0.$$

Sei $r = r_0 + \alpha r_1$, so wird $r_0^8 = 12b$ und in erster Näherung (bis auf Glieder mit α^2):

$$\varphi = -\frac{3e^2}{2r_0} + \frac{2be^2}{r_0 \cdot 12 \cdot b} - \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{9}{8} \cdot \frac{e^2}{r_0 \cdot (12b)^{\frac{3}{8}}}$$

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0}\left(+\frac{4}{3} + \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{9}{8 \cdot (12b)^{\frac{3}{8}}}\right). \tag{11}$$

In Teil I, Formel (15), S. 405 ist die Größe $\sqrt[8]{9b}$ als r_0 eingeführt. Nennen wir sie jetzt r', also $r' = \sqrt[8]{9b}$, so wird in dieser Einheit

$$\varphi = -\frac{e^2}{r'} \cdot \sqrt[8]{\frac{3}{4}}\left[\frac{4}{3} + \frac{9\alpha}{16 r'^3} \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{3}{8}}\right]. \tag{12}$$

Für NaCl ist (vgl. Teil I) $r' = 2{,}438 \cdot 10^{-8}$. Es wird demnach wegen $\alpha_{Na^+} = 0{,}21 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{Cl^-} = 3{,}05 \cdot 10^{-24}$:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{Na^+Cl^-Na^+} &= -\frac{e^2}{r'} \cdot 0{,}965\left(1{,}333 + 0{,}505 \cdot \frac{0{,}21}{14{,}45}\right) = -\frac{e^2}{r'} \cdot 1{,}29 \\ \varphi_{Cl^-Na^+Cl^-} &= -\frac{e^2}{r'} \cdot 0{,}965\left(1{,}333 + 0{,}505 \cdot \frac{3{,}05}{14{,}45}\right) = -\frac{e^2}{r'} \cdot 1{,}39 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Um aus (13) die Bildungswärme in kcal zu berechnen, entnehmen wir aus Tabelle 14 von Teil I, daß V_0, welches einem Potential $-\frac{e^2}{r'}\frac{8}{9}$ entspricht, 121 kcal beträgt. Also erhalten wir

$$V_{Na^+Cl^-Na^+} = 121 \cdot \tfrac{9}{8} \cdot 1{,}29 = 176 \text{ kcal}$$
$$V_{Cl^-Na^+Cl^-} = 121 \cdot \tfrac{9}{8} \cdot 1{,}39 = 189 \text{ „}$$

Die Wärmetönung des Prozesses

$$3\,Na^+Cl^- \rightleftarrows Na^+Cl^-Na^+ + Cl^-Na^+Cl^-$$

beträgt also (wegen $V_{Na^+Cl^-} = 139$, vgl. Teil I, Tab. 14)

$$3 \cdot 139 - (176 + 189) = 52 \text{ kcal}. \tag{14}$$

Man sieht ohne weiteres, daß eine so große Wärmetönung die Bildung der von Nernst (für den Fall starrer Ionen mit Recht) postulierten dreiatomigen Ionen fast völlig unterdrückt.

Wir wollen aber die Rechnung hier doch kurz andeuten und zu diesem Zweck die chemischen Konstanten von Na^+Cl^-, $Na^+Cl^-Na^+$ und $Cl^-Na^+Cl^-$ quantentheoretisch nach Stern und Fowler ausrechnen.

Wir nehmen an, daß wir uns in einem Temperaturbereich befänden, in welchem die Rotationen völlig, die Kernschwingungen jedoch noch sehr wenig angeregt sind (etwa $T < 1000$). Man kann leicht ausrechnen, daß die Berücksichtigung der Librationen bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht noch stark zuungunsten der Bildung von $Na^+Cl^-Na^+$ verschiebt.

Nach Stern und Fowler weicht die chemische Konstante eines Rotators mit dem Trägheitsmoment A von der eines einatomigen Gases um das Glied

$$\log \frac{8\pi^2 k A}{h^2}$$

ab.

Bei symmetrischen Molekeln wie $Na^+Cl^-Na^+$, die eine Vertauschung zulassen, ist der Bruch unter dem Logarithmus durch 2 zu dividieren.

Zur Berechnung der Glieder brauchen wir die Trägheitsmomente von Na^+Cl^- (A_0), $Na^+Cl^-Na^+$ (A_1) und $Cl^-Na^+Cl^-$ (A_2). Setzen wir näherungsweise für die letzteren Ionen $r = r_0$, so wird

$$A_1 = 2 r_0^2 \cdot M_{Na} = 4{,}8 \cdot 10^{-38}\ \mathrm{g\,cm^2}$$
$$A_2 = 2 r_0^2 \cdot M_{Cl} = 7{,}4 \cdot 10^{-38}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

Nach Teil I, Tabelle 15 ist ferner

$$A_0 = 1{,}21 \cdot 10^{-38}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

Die chemische Konstante C wird hiernach

$$C = -1{,}6 + \frac{3}{2}\log M + \log \frac{8\pi^2 k A}{\sigma h^2}$$

(wo $\sigma = 2$ für symmetrische Molekeln), also

$$\left.\begin{aligned} C_{Na^+Cl^-} &= -1{,}6 + 2{,}66 + 0{,}48 = 1{,}54 \\ C_{Na^+Cl^-Na^+} &= -1{,}6 + 2{,}87 + 0{,}78 = 2{,}05 \\ C_{Cl^-Na^+Cl^-} &= -1{,}6 + 2{,}96 + 0{,}97 = 2{,}33. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Sei nun δ die Anzahl der in Ionen vom Typus $Na^+Cl^-Na^+$ bzw. $Cl^-Na^+Cl^-$ verwandelten NaCl-Molekel im Verhältnis zu ihrer Gesamtzahl. Dann gibt es pro Mol

$(1 - \delta)$ Molekeln NaCl,

$\frac{\delta}{3}$ Ionen $Na^+Cl^-Na^+$,

$\frac{\delta}{3}$ Ionen $Cl^-Na^+Cl^-$.

Die Gleichgewichtskonstante der betrachteten Reaktion ist daher

$$K_p = P\,\frac{27\,.\,(1-\delta)^3}{(3-\delta)\,\delta^3}, \tag{16}$$

wo P den Gesamtdruck angibt. Sei $P = 1$ Atm. und δ (wie sich später herausstellt) klein, so wird

$$K_p = \frac{9}{\delta^3}.$$

Nach allgemeinen Sätzen ist dann [vgl. (14) und (15)]:

$$\begin{aligned}\log K_p &= \frac{52\,000}{4{,}571\,T} + \frac{3}{2}\log T + 3\,.\,1{,}54 - 2{,}05 - 2{,}33\\ &= \frac{52\,000}{4{,}571\,T} + \frac{3}{2}\log T + 0{,}24.\end{aligned} \tag{17}$$

Daraus

$$\begin{aligned}2\log\delta &= -\left[\frac{52\,000}{4{,}571\,T} + \frac{3}{2}\log T - 0{,}71\right]\\ &= -\left[\frac{11\,380}{T} + \frac{3}{2}\log T - 0{,}71\right].\end{aligned} \tag{18}$$

Für $T = 1000^0$ abs. gibt dies

$$\delta = 2{,}6\,.\,10^{-8}. \tag{19}$$

Bei Berücksichtigung der Deformationen trifft also jedenfalls für Steinsalz der Einwand gegen die Kosselsche Theorie, daß sich $Na^+Cl^-Na^+$-Ionen in merklicher Menge bilden müßten, in keiner Weise zu. Zweifellos liegen die Verhältnisse bei HCl nicht wesentlich anders, als bei NaCl, wahrscheinlich sind sie einer Bildung von $H^+Cl^-H^+$ bzw. $Cl^-H^+Cl^-$ noch erheblich ungünstiger.

Wir schließen mit der Bemerkung, daß, wie sich in den Rechnungen von Teil I und II gezeigt hat, die Berücksichtigung der Ionendeformierbarkeit eine, wenn auch näherungsweise, Beschreibung sämtlicher chemischer Eigenschaften polarer Molekeln, insbesondere der Bildungswärme und der chemischen Konstante, gestattet. Wieweit diese Tatsache empirisch verwertbar sein wird, d. h. für welche Bindungen die Annahme polaren Charakters mit Berücksichtigung der Deformierbarkeit eine vernünftige Näherung darstellt, muß sich durch die Erfahrung entscheiden.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. III.

Die Eigenschwingungen des CO_3^{--}.

Von **H. Kornfeld** in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Die Bindung der Partikel innerhalb des CO_3^{--} wird so gedeutet, daß zu einem polaren Anteil (C^{++++}, O^{--}) hinzutritt die Wirkung der durch die Deformation der Ionen hervorgerufenen Dipolmomente. Unter dieser Voraussetzung läßt sich von den beobachteten Eigenschwingungen der Karbonatgruppe sowohl die relative Lage der zu verschieden polarisierten Schwingungen gehörigen Frequenzen, als auch deren Größe verstehen.

Dem CO_3^{--}-Ion, dessen Bau so zu denken ist, daß die drei O das im Schwerpunkt befindliche C als Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks umgeben, kommen nach den Messungen von Cl. Schäfer und M. Schubert[1]), drei ultrarote Eigenschwingungen zu mit den Wellenlängen von ungefähr 6,5 μ, 11,5 μ, 14,5 μ. Von ihnen ist die mittlere in der Modellebene polarisiert, die beiden äußeren senkrecht dazu. Im Einklang damit zeigt C. J. Brester[2]) in seiner Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Symmetrie von Punktsystemen und ihren Eigenschwingungen, daß bei einer „Dreiecksmolekel", wie dem CO_3^{--}, drei „aktive" Eigenschwingungen (solche mit von Null verschiedenem elektrischen Moment) auftreten müssen, deren eine senkrecht zur Modellebene schwingt, während die beiden anderen in dieser liegen[3]). Eine quantitative Aussage über die Lage der drei Eigenfrequenzen zueinander fällt nicht in den Rahmen seiner ganz allgemeinen Theorie, da sie keine speziellen Annahmen über die Bindung der Partikel macht.

Die folgenden Überlegungen sollen darüber hinausgehend zeigen, daß sich auch die erfahrungsgemäße Reihenfolge der Frequenzen unter gewissen Voraussetzungen über die Bindung innerhalb des CO_3^{--} theoretisch verstehen läßt. Sie machen keinen Anspruch auf exakte Gültigkeit ihrer numerischen Resultate, da die angenommene Art der Bindung, nämlich die polare (C^{++++}, O^{--}), der sich die elektrostatische Wirkung

---

[1]) Cl. Schäfer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

[2]) C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Dissertation Utrecht, 1923, S. 115 bzw. ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

[3]) Bekanntlich steht die Polarisationsrichtung auf der Richtung der elektrischen Schwingung senkrecht.

der durch die Deformation der Ionen erzeugten Dipole überlagert, sicher nur als eine grobe Näherung anzusprechen ist[1]). Dieser Ansatz kommt aber dem wahren Sachverhalt nahe; denn erstens liefern die Rechnungen einen Wert für den Gleichgewichtsabstand zwischen den Partikeln, der durchaus zu vereinbaren ist mit den darüber bei der Erforschung der Carbonatstrukturen gemachten Erfahrungen, zweitens aber ergibt sich eine Größe der Deformierbarkeit[2]) des O^{--} durch elektrische Felder, die wenigstens der Größenordnung nach mit den von M. Born und W. Heisenberg[3]) anderweitig berechneten Werten übereinstimmt.

I. Der zwecks Untersuchung der Schwingungen des CO_3^{--} einzuschlagende Weg ist der übliche. Die Energie des Ions wird bis zu Gliedern zweiter Ordnung nach den Verrückungen der Partikel aus ihren Gleichgewichtslagen entwickelt (Gleichgewichtsbedingung: Energie = Min.) und liefert durch Differentiation nach den Verrückungskomponenten die erforderlichen Relationen für die Kraftkomponenten. Aus deren Koeffizientenmatrix ergeben sich die Quadrate der Eigenfrequenzen, abgesehen von einem Massenfaktor, als Wurzeln der Säkulargleichung.

Die Energie setzt sich im vorliegende Falle gemäß der vorausgeschickten Annahme über die Bindung der Partikel aus verschiedenen Teilen zusammen:

Zunächst ist die Wirkung der den undeformierten Ionen zukommenden Ladungen $+Ze = +4e$ und $-2e$ aufeinander zu berücksichtigen.

Hinzukommt die Wirkung der durch die Deformation der Ionen erzeugten Dipole. Es darf angenommen werden, daß das C^{++++} praktisch gar nicht deformiert wird, wesentlich in Betracht zu ziehende Momente also nur bei den O^{--} auftreten. Diese wirken ein auf die Ladung Ze und die Ladungen $-2e$. Ihre gegenseitige Beeinflussung werde als Effekt höherer Ordnung vernachlässigt.

Den Dipolen kommt dann noch ein gewisser Betrag quasielastischer Energie zu. Wird nach dem Vorgange von M. Born und W. Heisenberg[3]) eine den Ionen charakteristiche Konstante α[4]), ihre „Deformier-

---

[1]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

[2]) Wie hier die „Deformierbarkeit" quantitativ zu fassen ist, ist aus den Ausführungen weiter unten ersichtlich.

[3]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

[4]) Von der Größe α als charakteristischer Konstante zu sprechen, hat eigentlich nur einen Sinn, wenn man die Ionen der Deformation durch ein homogenes Feld aussetzt. Diese Bedingung ist hier durchaus nicht erfüllt. Bei der Diskussion der numerischen Resultate mag darauf näher eingegangen werden.

barkeit", eingeführt in der Bedeutung, daß sich mit ihrer Hilfe das erzeugte Moment des Ions, $\mathfrak{p}$, aus dem deformierenden elektrischen Felde gemäß

$$\mathfrak{p} = \alpha \mathfrak{E}$$

berechnet, so ist die quasielastische Energie eines solchen Dipols bekanntlich gegeben durch

$$\frac{1}{2\alpha}\mathfrak{p}^2.$$

Für die Energie der des Gleichgewichts halber notwendigen Abstoßungskräfte zwischen C und den O werde, wie in anderen Fällen, ein Ansatz gemacht von der Form $\frac{b \cdot e^2}{r^b}$ mit passend gewählter Konstanten b (Gleichgewichtsbedingung). Sicher ist eine entsprechende Wirkung auch zwischen den O^{--} selber vorhanden. Doch fehlt in dem Falle jeglicher Anhaltspunkt für einen Energieansatz. Die folgenden Rechnungen scheinen aber die Berechtigung dafür auszusprechen, daß dieser Energiebetrag zu vernachlässigen ist; jedenfalls ist ihm ein lediglich korrektiver Einfluß zuzuschreiben.

Die Abstandsvektoren der O-Ionen vom C-Ion bzw. der O-Ionen untereinander mögen mit $\mathfrak{r}_{0k}$ bzw. $\mathfrak{r}_{kk'}$ bezeichnet werden. Dann schreibt sich die Energie des Komplexions gemäß den obigen Überlegungen in der Form:

$$\left.\begin{aligned} \Phi = &-2Ze^2\sum_{k=1}^{3}\frac{1}{r_{0k}} + 4e^2\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{23}}+\frac{1}{r_{31}}\right) + be^2\sum_{k=1}^{3}\frac{1}{r_{0k}^b} \\ &+\frac{1}{2\alpha}\sum_{k=1}^{3}\mathfrak{p}_k^2 - Ze\sum_{k=1}^{3}\frac{(\mathfrak{p}_k\mathfrak{r}_{0k})}{\mathfrak{r}_{0k}^3} + 2e\sum_{\substack{k,k'=1\\k\neq k'}}^{3}\frac{(\mathfrak{p}_k\mathfrak{r}_{k'k})}{\mathfrak{r}_{k'k}^3}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Was die Durchführung der mathematischen Schwingungstheorie angeht, sei auf den Anhang verwiesen. Hier werde das für den Energieansatz (1) gültige Ergebnis derselben übernommen:

II. Die Theorie liefert für die Frequenz der zur Modellebene orthogonalen Eigenschwingung den Wert [s. Anhang (7), (18), (19)]

$$\omega_1^2 = -3P_2\left(\frac{3}{m_0}+\frac{1}{m_1}\right). \quad (2)$$

wo m_0 bzw. m_1 die Massen des C-Ions bzw. des O-Ions bedeuten und P_2 der Gleichung (26a) zu entnehmen ist.

Die in der Modellebene liegenden Eigenschwingungen sind, wie schon Brester zeigt, Doppelschwingungen. Ihre Frequenzen ω_2 und ω_3 bestimmen sich als Wurzeln einer in ω^2 quadratischen Gleichung

$$m_0 m_1 \omega^4 + (m_0 A_{11} + m_1 A_{00})\omega^2 + (A_{00} A_{11} - A_{01} A_{10}) = 0. \quad (3)$$

Der Bedeutung der Größen A_{ik} wegen siehe die Beziehungen (20) und (26a, b) des Anhangs.

Unter Benutzung der Beziehungen (26a, b) ergeben sich dann

$$P_2 = -\frac{4}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{r^3} + \frac{2}{9}\frac{e^2\alpha}{r^6}(4 - Z\sqrt{3}), \quad (2a)$$

$$\left.\begin{aligned} A_{00} &= -\frac{e^2}{r^3}\left(12Z - \frac{27}{\sqrt{3}}\right) + \frac{e^2\alpha}{r^6}\left(\frac{405}{8\sqrt{3}}Z - 3Z^2 - 18\right), \\ A_{01} &= \frac{e^2}{r^3}\left(12Z - \frac{42}{\sqrt{3}}\right) + \frac{e^2\alpha}{r^6}\left(3Z^2 - \frac{105}{2\sqrt{3}}Z + 28\right), \\ A_{10} &= \frac{e^2}{r^3}\left(8Z - \frac{49}{2\sqrt{3}}\right) + \frac{e^2\alpha}{r^6}\left(2Z^2 - \frac{71}{2\sqrt{3}}Z + \frac{199}{12}\right), \\ A_{11} &= -\frac{e^2}{r^3}\left(8Z - \frac{22}{\sqrt{3}}\right) + \frac{e^2\alpha}{r^6}\left(\frac{61}{2\sqrt{3}}Z - 2Z^2 - \frac{41}{3}\right). \end{aligned}\right\} \quad (3a)$$

Darin bedeutet r den Gleichgewichtsabstand O → C.

Außer den genannten Frequenzen ω_1, ω_2, ω_3 existiert noch die Frequenz ω_0 einer optisch inaktiven Eigenschwingung. Diese bestimmt sich aus

$$\omega_0^2 = -\frac{A_{11}^*}{m_1}, \quad (4)$$

wo A_{11}^* [s. Anhang (18) und (26b)] hier in der Bedeutung steht:

$$A_{11}^* = -\frac{e^2}{r^3}\left(8Z - \frac{16}{\sqrt{3}}\right) - \frac{e^2\alpha}{r^6}\left(2Z^2 - \frac{12}{\sqrt{3}}Z + \frac{26}{3}\right). \quad (4a)$$

III. Zum Zwecke der numerischen Auswertung ist in die obigen Gleichungen mit den Werten $Z = 4$, $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $m_0 = 12\,m_H$, $m_1 = 16\,m_H$, $m_H = 1{,}649 \cdot 10^{-24}$ einzugehen. Es ergeben sich so für die Frequenzen der aktiven Schwingungen die folgenden Relationen:

$$\omega_1^2 = 0{,}995 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{r^3} + 0{,}842 \cdot 10^5 \cdot \frac{\alpha}{r^6}, \quad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} &\omega^4 + \omega^2\left(8{,}00 \cdot 10^5 \cdot \frac{\alpha}{r^6} - 5{,}40 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{r^3}\right) \\ &+ 1{,}92 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{r^6} - 2{,}32 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\alpha^2}{r^{12}} - 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\alpha}{r^9} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Damit wird

$$\omega^2 = 2{,}70 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{r^3} - 4{,}00 \cdot 10^5 \cdot \frac{\alpha}{r^6}$$
$$\pm 10^5 \cdot \sqrt{5{,}37 \cdot \frac{1}{r^6} + 18{,}3 \cdot \frac{\alpha^2}{r^{12}} - 19{,}8 \cdot \frac{\alpha}{r^9}}.$$

Die Wurzel darin ist mit großer Genauigkeit gleich

$$2{,}32 \cdot \frac{1}{r^3} - 4{,}28 \cdot \frac{\alpha}{r^6},$$

so daß für die gesuchten Frequenzen erhalten wird

$$\left.\begin{aligned} \omega_2^2 &= 5{,}02 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{r^3} - 8{,}28 \cdot 10^5 \cdot \frac{\alpha}{r^6}, \\ \omega_3^2 &= 0{,}38 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{r^3} + 0{,}28 \cdot 10^5 \cdot \frac{\alpha}{r^6}. \end{aligned}\right\} \quad (6a)$$

Die Größen r und α werden so bestimmt, daß sich die Werte (5) und (6a) den beobachteten Frequenzen

$$\left.\begin{aligned} \omega_{1\,\text{beob.}} &= 1{,}63 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}, \quad \omega_{2\,\text{beob.}} = 2{,}88 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}, \\ \omega_{3\,\text{beob.}} &= 1{,}29 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

möglichst gut anschmiegen (Methode der kleinsten Quadrate). Es stellt sich auf diese Weise

$$\left.\begin{aligned} r &= 1{,}52 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \\ \alpha &= 8{,}8\ \ \cdot 10^{-25}\,\text{cm}^3. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Die mit Hilfe dieser Werte von r und α berechneten Eigenfrequenzen werden

$$\left.\begin{aligned} \omega_{1\,\text{ber.}} &= 1{,}81 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}, \quad \omega_{2\,\text{ber.}} = 2{,}89 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}, \\ \omega_{3\,\text{ber.}} &= 1{,}15 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}. \end{aligned}\right\} \quad (7a)$$

Zum Vergleich der beobachteten und berechneten Werte in Wellenlängen diene

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{1\,\text{beob.}} &= 11{,}5\,\mu, \quad \lambda_{2\,\text{beob.}} = 6{,}5\,\mu, \quad \lambda_{3\,\text{beob.}} = 14{,}5\,\mu. \\ \lambda_{1\,\text{ber.}} &= 10{,}4\,\mu, \quad \lambda_{2\,\text{ber.}} = 6{,}5\,\mu, \quad \lambda_{3\,\text{ber.}} = 16{,}3\,\mu. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Für die Frequenz ω_0 der optisch inaktiven Schwingung ergibt sich gemäß (4), (4a) und (8)

$$\omega_0^2 = 1{,}97 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{r^3} + 1{,}12 \cdot 10^5 \cdot \frac{\alpha}{r^6}, \quad \omega_0 = 2{,}54 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}. \quad (4b)$$

Die drei beobachteten Frequenzen lassen sich also bezüglich ihrer relativen Lagen in befriedigender Weise, ihrem Werte nach etwa mit einer Genauigkeit von 10 bis 15 Proz. darstellen durch die beiden Konstanten (8).

Über diese Konstanten ist zu sagen:

Der berechnete Gleichgewichtsabstand r stimmt recht gut überein mit den aus den bisherigen Erfahrungen über die Karbonatstrukturen zu gewinnenden Werten[1])

$$\left.\begin{aligned} r_{\text{beob.}} &= \left\{\begin{matrix} 1{,}48 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (Bragg, Schiebold),} \\ 1{,}28 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (Wyckoff)} \end{matrix}\right\} \text{ beim } CaCO_3 \\ \text{bzw.} \\ r_{\text{beob.}} &= \left\{\begin{matrix} 1{,}66 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (Bragg),} \\ 1{,}32 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (Wyckoff)} \end{matrix}\right\} \text{ beim } MnCO_3. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Wie von vornherein zu erwarten war, deckt sich der für die Deformierbarkeit α des Ions gefundene Wert nicht mit den anderweitig bestimmten. Born und Heisenberg[2]) extrapolierten aus den Rydbergkorrektionen der Spektralterme auf einen Wert

$$\alpha = 3{,}1 \cdot 10^{-24}, \quad (11)$$

der indes zu groß scheint, wenn man α aus der für die Deformierbarkeit der Ionen maßgebenden Molrefraktion gemäß

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N}\frac{n^2-1}{n^2+2}^{2}) \quad (N = \text{Loschmidtsche Zahl pro Mol}) \quad (12)$$

berechnet. Außerdem finden Fajans und Joos[3]) eine starke Abhängigkeit der Deformierbarkeit von der Festigkeit der Bindung, wie es näher erläutert werden mag durch die ihrer Arbeit entnommene und gemäß (12) auf α umgerechnete Tabelle 1, die die α-Werte pro $1\,O^{--}$ enthält.

Tabelle 1.

Bindung	$\alpha \cdot 10^{24}$
BeO	1,26
MgO	1,65
CaO	2,37
Al_2O_3	1,34

Mit der festeren Bindung geht demnach eine Verfestigung der Elektronenhülle parallel; die Deformierbarkeit hängt ab von der jeweils erreichten Deformation. Hinzukommt, daß für die Deformation bei den Eigenschwingungen ein stark inhomogenes Feld bestimmend ist, also eigentlich nicht gerechnet werden darf mit einem nur im Falle des homogenen Feldes für das betreffende Ion charakteristischen α.

---

[1]) Siehe P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1. Aufl., S. 305. Berlin, Springer, 1923.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

[3]) K. Fajans und G. Joos, ebenda **23**, 1, 1924.

Es dürfte daher klar sein, daß der obige Ansatz für die quasielastische Energie der O^{--}-Ionen viel zu roh ist, als daß sich ein mit den unter anderen Voraussetzungen berechneten Deformierbarkeiten vergleichbarer Wert ergeben könnte. Befriedigend ist schon, daß das hier berechnete α die richtige Größenordnung besitzt.

Es ist hier nur der einfachste Fall, der des exakt gleichseitigen Dreiecks des O durchgerechnet worden, der z. B. vorliegt im $FeCO_3$. Bei vielen Karbonaten treten jedoch Verzerrungen der CO_3-Gruppen auf. Diese haben aber in Übereinstimmung von Theorie (Brester) und Erfahrung (Schäfer und Schubert) lediglich zur Folge, daß die in der Modellebene liegenden Doppelschwingungen in je zwei einfache Schwingungen von nur wenig verschiedenen Frequenzen zerlegt werden. Die senkrecht zur Modellebene erfolgende Schwingung bleibt erhalten. Anzunehmen ist, daß die Anwendung der vorliegenden Theorie auf das Schwingungsproblem einer verzerrten CO_3-Gruppe die entsprechenden Feinheiten der Reflexionsmaxima in einer angemessenen Näherung geben würde.

In dem für die Rechnungen benutzten Bilde der Bindungen innerhalb des CO_3^{--} handelt es sich — wenigstens nach den vorstehenden Resultaten geurteilt — um eine durchaus brauchbare Näherung. Zur Prüfung der Theorie müßte noch das Material über die Eigenschwingungen anderer Ionengruppen wie NO_3^-, SO_4^{--}, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^- herangezogen werden, doch sind da störende Lücken in der Reihe der experimentellen Daten vorhanden.

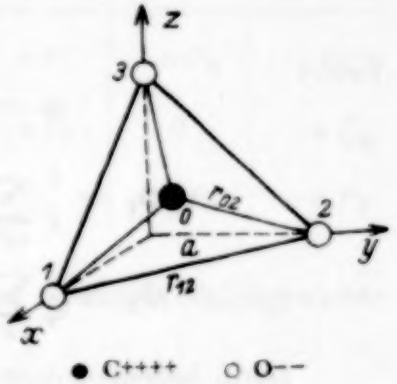


Fig. 1.

Bei Salzen der NO_3-Gruppe liegen die Polarisationsverhältnisse anders als bei denen der CO_3-Gruppe, wie man aus den Beobachtungen an ein- und zweiachsigen Nitraten schließen kann [1]). Hieraus folgt, daß die Gitter entsprechender Verbindungen der beiden Gruppen verschieden sein müssen, was allerdings den Röntgenuntersuchungen einiger Kristalle widerspricht. Wir glauben, daß die Versuche von Schäfer in Verbindung mit dieser Theorie bei der Aufstellung von Kristallstrukturen nicht übersehen werden dürfen.

[1]) Cl. Schäfer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**, 577, 1918.

Anhang.

I. Das mechanische Problem. Das orthogonale Bezugssystem sei so gelegt, daß je einer der Eckpunkte des Modelldreiecks auf einer der Achsen liegt. Ist die Numerierung der Punkte bzw. die Benennung der Achsen die in Fig. 1 angegebene, und sei $a = \sqrt{\frac{3}{2}}\, r$, wo r den Abstand der O^{--} vom C^{++++} bedeuten möge, so besitzen die Punkte die in Tabelle 1 angegebenen Koordinaten.

Tabelle 1.

	x	y	z
0	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3}$
1	a	0	0
2	0	a	0
3	0	0	a

Für die potentielle Energie des Komplexes werde angesetzt

$$\Phi = \Phi(r_{kk'}). \quad (\mathfrak{r}_{kk'} = -\mathfrak{r}_{k'k} \text{ Entfernungsvektor der Punkte } k \text{ und } k'). \tag{1}$$

Eine Entwicklung nach Potenzen der relativen Verrückungen

$$\mathfrak{u}_{kk'} = \mathfrak{u}_k - \mathfrak{u}_{k'}$$

liefert

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots, \tag{2}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{x} (\Phi_{kk'})_x \, u_{kk'x}, \\ \Phi_2 &= \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{hh'} \sum_{xy} (\Phi_{\substack{kk' \\ hh'}})_{xy} \, u_{kk'x} \, u_{hh'y}. \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Darin bedeuten dann

$$(\Phi_{kk'})_x = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{kk'}}\right)_0 = x^0_{kk'} \, P_{kk'}. \quad P_{kk'} = \left(\frac{1}{r_{kk'}} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{kk'}}\right)_0, \tag{2b}$$

$$\left.\begin{aligned} (\Phi_{\substack{kk' \\ hh'}})_{xy} &= x^0_{kk'} \, y^0_{kk'} \, Q_{\substack{kk' \\ hh'}} + \delta_{xy} (\delta_{k\,h'}^{\,h} \cdot \delta_{k'\,h}^{\,h'}) \, P_{kk'}, \\ Q_{\substack{kk' \\ hh'}} &= \left[\frac{1}{r_{hh'}} \frac{\partial}{\partial r_{hh'}} \left(\frac{1}{r_{kk'}} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{kk'}}\right)\right]_0, \end{aligned}\right\} \tag{2c}$$

wobei

$$(\delta_{k\,h'}^{\,h} \cdot \delta_{k'\,h}^{\,h'}) = \begin{cases} +1 \text{ für } k = h, \quad k' = h', \\ -1 \text{ für } k = h', \quad k' = h, \\ 0 \text{ sonst.} \end{cases}$$

Die mit einem Index 0 versehenen Größen beziehen sich alle auf das Gleichgewicht.

Die zwischen den $P_{kk'}$ und $Q_{\substack{kk'\\hh'}}$ bestehenden Symmetrierelationen sind diese:

$$P_{kk'} = P_{k'k}, \tag{3}$$

$$Q_{\substack{kk'\\hh'}} = Q_{\substack{k'k\\hh'}} = Q_{\substack{kk'\\h'h}} = Q_{\substack{hh'\\kk'}}. \tag{4}$$

Größen $P_{kk'}$ gibt es zwei verschiedene:

$$P_{0k} = P_1, \qquad P_{kk'} = P_2 \quad \text{für} \quad \left.\begin{matrix} k \\ k' \end{matrix}\right\} \neq 0.$$

Die vorkommenden Koeffizienten $(\Phi_{kk'})_x$ erläutert die Tabelle 2, wobei allerdings noch die wegen (3) gültige Relation

$$(\Phi_{kk'})_x = -(\Phi_{k'k})_x \tag{5}$$

zu berücksichtigen ist.

Tabelle 2.

kk'	01	02	03	12	13	23
x	$-\frac{2a}{3}P_1$	$\frac{a}{3}P_1$	$\frac{a}{3}P_1$	aP_2	aP_2	0
y	$\frac{a}{3}P_1$	$-\frac{2a}{3}P_1$	$\frac{a}{3}P_1$	$-aP_2$	0	aP_2
z	$\frac{a}{3}P_1$	$\frac{a}{3}P_1$	$-\frac{2a}{3}P_1$	0	$-aP_2$	$-aP_2$

Die Gleichgewichtsbedingungen für das System (Gleichgewichtsenergie ein Min.) sind

$$\left.\begin{aligned} &\sum_k (\Phi_{0k})_x = 0 \text{ (wegen Tabelle 2 identisch erfüllt),} \\ &\sum_{\substack{k'\\k\neq 0}} (\Phi_{kk'})_x = 0, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die die Relation zwischen P_1 und P_2 liefern

$$P_1 + 3P_2 = 0. \tag{7}$$

Dabei ist

$$(\Phi_{kk})_x = 0$$

definiert worden.

Es gibt sechs verschiedene Werte der $Q_{\substack{kk'\\hh'}}$:

$$\left.\begin{aligned} Q_{\substack{0k\\0k'}} &= \begin{cases} Q_1 \text{ für } k = k', \\ Q_2 \text{ für } k \neq k', \end{cases} \\ Q_{\substack{0k\\kk'}} &= Q_3, \\ Q_{\substack{0k\\hh'}} &= Q_4 \text{ für } \left.\begin{matrix} h \\ h' \end{matrix}\right\} \neq 0,\ k, \\ Q_{\substack{kk'\\kh'}} &= \begin{cases} Q_5 \text{ für } k' = h' \text{ und } k,\ k' \neq 0, \\ Q_6 \text{ für } k' \neq h' \text{ und } k,\ k',\ h' \neq 0. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Angemerkt seien hier noch die Symmetrierelationen, die zwischen den Koeffizienten $\left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy}$ bestehen:

$$\left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy} = \left(\Phi_{\substack{k'k\\h'h}}\right)_{xy} = \left(\Phi_{\substack{hh'\\kk'}}\right)_{yx} = -\left(\Phi_{\substack{k'k\\hh'}}\right)_{xy} = -\left(\Phi_{\substack{kk'\\h'h}}\right)_{xy}. \tag{9}$$

Verfügt werde über $\left(\Phi_{\substack{kk\\hh'}}\right)_{xy}$ durch

$$\left(\Phi_{\substack{kk\\hh'}}\right)_{xy} = 0.$$

Das Schema der $\left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy}$ hier anzugeben, würde zu weit führen. In gewissem Sinne steckt es ja auch in dem weiter unten anzugebenden Schema der Koeffizienten in den Schwingungsgleichungen.

Da infolge der Gleichgewichtsbedingung (7)

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 &= 0, \\ \Phi_2 &= \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{hh'} \sum_{xy} \left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy} (u_{kx} u_{hy} + u_{k'x} u_{h'y} - u_{kx} u_{h'y} - u_{k'x} u_{hy}), \end{aligned}\right\} \tag{2a'}$$

gilt, wird die Kraftkomponente R_{kx} wegen (9)

$$\begin{aligned} R_{kx} = -\frac{\partial \Phi_2}{\partial u_{kx}} &= -\frac{1}{4} \sum_{k'} \sum_{hh'} \sum_{y} \left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy} u_{hh'y} \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{k'} \sum_{hh'} \sum_{y} \left(\Phi_{\substack{k'k\\hh'}}\right)_{xy} u_{hh'y} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{k'} \sum_{hh'} \sum_{y} \left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy} u_{hh'y} \\ &= -\sum_{h} \sum_{y} \left\{ \sum_{k'h'} \left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy} \right\} u_{hy}. \end{aligned} \tag{10}$$

Die verschiedenen Werte, die der Koeffizient $(-1)\sum_{k'h'}\left(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}}\right)_{xy}$ anzunehmen imstande ist, sind gegeben durch die folgenden Größen (11).

$$
\begin{aligned}
a_0 &= -\frac{2a^2}{3}(Q_1 - Q_2) - 3P_1,\\
a_1 &= +\frac{a^2}{3}(Q_1 - Q_2),\\
a_2 &= +\frac{4a^2}{9}(Q_1 - Q_2) + \frac{2a^2}{3}(Q_3 - Q_4) + P_1,\\
a_3 &= -\frac{2a^2}{9}(Q_1 - Q_2) - \frac{a^2}{3}(Q_3 - Q_4),\\
a_4 &= +\frac{a^2}{9}(Q_1 - Q_2) - \frac{a^2}{3}(Q_3 - Q_4) + P_1,\\
a_5 &= +\frac{a^2}{9}(Q_1 - Q_2) + \frac{2a^2}{3}(Q_3 - Q_4),\\
a_6 &= -\frac{4a^2}{9}(Q_1 + 6Q_3) - 2a^2(Q_5 + Q_6) + P_2,\\
a_7 &= -\frac{a^2}{9}(Q_1 + 6Q_3) - a^2 Q_5 + P_2,\\
a_8 &= +\frac{2a^2}{9}(Q_1 + 6Q_3) + a^2(Q_5 + Q_6),\\
a_9 &= -\frac{a^2}{9}(Q_1 + 6Q_3) - a^2 Q_6,\\
a_{10} &= +\frac{a^2}{9}(2Q_2 + 3Q_4) + a^2(Q_3 + Q_5 + Q_6) + P_2,\\
a_{11} &= -\frac{4a^2}{9}[Q_2 + 3(Q_3 + Q_4)] - a^2(Q_5 + 3Q_6),\\
a_{12} &= +\frac{a^2}{9}(2Q_2 + 3Q_3) + a^2(Q_4 + 2Q_6),\\
a_{13} &= -\frac{a^2}{9}(Q_2 + 6Q_3) - a^2 Q_5,\\
a_{14} &= -\frac{a^2}{9}[Q_2 + 3(Q_3 + Q_4)] - a^2 Q_6,\\
a_{15} &= -\frac{a^2}{9}(Q_2 + 6Q_4) - a^2 Q_6 + P_2.
\end{aligned}
\qquad (11)
$$

Die symmetrische Matrix der Koeffizienten in den R_{kx} schreibt sich unter Benutzung der Bezeichnungen (11) folgendermaßen:

Tabelle 3.

u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	
a_0	a_1	a_1	a_2	a_3	a_3	a_4	a_3	a_5	a_4	a_5	a_3	R_{0x}
	a_0	a_1	a_3	a_4	a_5	a_3	a_2	a_3	a_5	a_4	a_3	R_{0y}
		a_0	a_3	a_5	a_4	a_5	a_3	a_4	a_3	a_3	a_2	R_{0z}
			a_6	a_8	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{10}	a_{12}	a_{11}	R_{1x}
				a_7	a_9	a_{13}	a_{10}	a_{14}	a_{14}	a_{15}	a_{12}	R_{1y}
					a_7	a_{14}	a_{12}	a_{15}	a_{13}	a_{14}	a_{10}	R_{1z}

Die Matrix ist in der Weise zu vervollständigen, daß sich die Koeffizienten in den R_{kx} ($k \neq 0$) zyklisch sowohl in den k wie auch x vertauschen, also so, daß z. B. a_{14} als Koeffizient von u_{2z} in R_{1y} an die durch u_{3x}, R_{2z} charakterisierte Stelle tritt usf.

Gemäß den Definitionen (11) verschwindet die Determinante der Matrix, da unter Berücksichtigung von (7) die Summen der Elemente jeder Zeile und jeder Kolonne verschwinden. Es steht das im Einklang mit der physikalischen Tatsache, daß eine Translation bzw. Drehung des ganzen Modells keine Kräfte an den Partikeln hervorruft.

II. Die Theorie der Schwingungen von Dreiecksmolekeln. Die Überlegungen dieses Abschnittes sind im wesentlichen zu betrachten als Spezialfall der allgemeinen Bresterschen Theorie der Schwingungen von Punktsystemen mit einer p-zähligen Symmetrieachse, p Symmetrieebenen durch diese Achse und senkrecht zu diesen, einer Symmetrieebene, die p zweizählige Symmetrieachsen enthält [1]).

Die Schwingungsgleichungen schreiben sich, wenn die Masse der Schwerpunktspartikel mit m_0, die der Eckpunktspartikel mit m_1 bezeichnet wird, auf Grund der Tabelle 3:

$$1.\ \text{Tripel} \begin{cases} \omega^2 m_0 u_{0x} + a_0 u_{0x} + a_1 u_{0y} + a_1 u_{0z} \\ \qquad + a_2 u_{1x} + a_3 u_{1y} + a_3 u_{1z} \\ \qquad + a_4 u_{2x} + a_3 u_{2y} + a_5 u_{2z} \\ \qquad + a_4 u_{3x} + a_5 u_{3y} + a_3 u_{3z} = 0 \end{cases}$$

[1]) Siehe den in Anm. 2 zu Seite 205 dieser Arbeit angegebenen Ort, S. 49.

und zwei weitere durch zyklische Vertauschung entstehende Gleichungen.

$$\text{2. Tripel}\begin{cases}\omega^2 m_1 u_{1x} + a_2 u_{0x} + a_3 u_{0y} + a_3 u_{0z} \\ \quad + a_6 u_{1x} + a_8 u_{1y} + a_8 u_{1z} \\ \quad + a_{10} u_{2x} + a_{11} u_{2y} + a_{12} u_{2z} \\ \quad + a_{10} u_{3x} + a_{12} u_{3y} + a_{11} u_{3z} = 0, \\ \omega^2 m_1 u_{1y} + a_3 u_{0x} + a_4 u_{0y} + a_5 u_{0z} \\ \quad + a_8 u_{1x} + a_7 u_{1y} + a_9 u_{1z} \\ \quad + a_{13} u_{2x} + a_{10} u_{2y} + a_{14} u_{2z} \\ \quad + a_{14} u_{3x} + a_{15} u_{3y} + a_{12} u_{3z} = 0, \\ \omega^2 m_1 u_{1z} + a_3 u_{0x} + a_5 u_{0y} + a_4 u_{0z} \\ \quad + a_8 u_{1x} + a_9 u_{1y} + a_7 u_{1z} \\ \quad + a_{14} u_{2x} + a_{12} u_{2y} + a_{15} u_{2z} \\ \quad + a_{13} u_{3x} + a_{14} u_{3y} + a_{10} u_{3z} = 0.\end{cases}$$

Dazu treten noch zwei aus dem 2. Tripel in der unter I. angegebenen Weise durch zyklische Vertauschung entstehende Tripel.

Diese 12 Gleichungen mit 12 Unbekannten lassen sich durch den folgenden zyklischen Ansatz in drei Systeme von je vier linearen Gleichungen mit vier Unbekannten spalten. Es werde gesetzt

$$\varepsilon^3 = 1,$$

und

$$\left.\begin{array}{llll} u_{0x} = U_0, & u_{1x} = U_1, & u_{1y} = U_2, & u_{1z} = U_3, \\ u_{0y} = U_0\varepsilon, & u_{2y} = U_1\varepsilon, & u_{2z} = U_2\varepsilon, & u_{2x} = U_3\varepsilon, \\ u_{0z} = U_0\varepsilon^2, & u_{3z} = U_1\varepsilon^2, & u_{3x} = U_2\varepsilon^2, & u_{3y} = U_3\varepsilon^2. \end{array}\right\} \quad (12)$$

Es ist die Größe

$$\delta = 1 + \varepsilon + \varepsilon^2 = \begin{cases} 3, \text{ wenn } \varepsilon = 1 \\ 0, \text{ wenn } \varepsilon = -\frac{1}{2}\left(1 \pm i\sqrt{3}\right),\ \varepsilon^2 = -\frac{1}{2}\left(1 \mp i\sqrt{3}\right). \end{cases} \quad (12a)$$

Die vier Gleichungen der drei Systeme haben dann die Form:

$$\left.\begin{array}{l} (\omega^2 m_0 + b_0) U_0 + b_1 U_1 + \bar{b}_2 U_2 + b_2 U_3 = 0 \\ b_1 U_1 + (\omega^2 m_1 + b_3) U_1 + \bar{b}_4 U_2 + b_4 U_3 = 0 \\ b_2 U_1 + b_4 U_1 + (\omega^2 m_1 + b_5) U_2 + b_6 U_3 = 0 \\ \bar{b}_2 U_1 + \bar{b}_4 U_1 + \bar{b}_6 U_3 + (\omega^2 m_1 + b_5) U_3 = 0, \end{array}\right\} \quad (13)$$

wo die überstrichenen Größen in üblicher Weise die zu den nicht überstrichenen gleicher Indizes konjugierten Zahlen sind und die Konstanten b_i in den Bedeutungen (14) stehen:

$$\left.\begin{aligned} b_0 &= a_0 + a_1\varepsilon + a_1\varepsilon^2, \\ b_1 &= a_2 + a_3\varepsilon + a_3\varepsilon^2, \\ b_2 &= a_5 + a_4\varepsilon + a_5\varepsilon^2, \\ b_3 &= a_6 + a_{11}\varepsilon + a_{11}\varepsilon^2, \\ b_4 &= a_8 + a_{10}\varepsilon + a_{12}\varepsilon^2, \\ b_5 &= a_7 + a_{14}\varepsilon + a_{14}\varepsilon^2, \\ b_6 &= a_9 + a_{13}\varepsilon + a_{15}\varepsilon^2. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Von den vier Gleichungen sind aber jedesmal nur zwei erforderlich, wenn berücksichtigt wird, daß bei der Schwingung des mechanischen Systems der Schwerpunktssatz und der Flächensatz gelten muß.

Schwerpunktssatz: $m_0\mathfrak{u}_0 + m_1(\mathfrak{u}_1 + \mathfrak{u}_2 + \mathfrak{u}_3) = 0,$

Flächensatz: $m_0[\mathfrak{r}_0\mathfrak{u}_0] + m_1([\mathfrak{r}_1\mathfrak{u}_1] + [\mathfrak{r}_2\mathfrak{u}_2] + [\mathfrak{r}_3\mathfrak{u}_3]) = 0.$

Diese beiden Beziehungen führen mit Hilfe des Ansatzes (12) auf die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} m_0 U_0 + m_1(U_1 + U_2\varepsilon^2 + U_3\varepsilon) &= 0, \\ \frac{1}{3} m_0 U_0(\varepsilon - 1) + m_1(U_2 - U_3\varepsilon) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Daraus ergeben sich dann U_2 und U_3 zu

$$\left.\begin{aligned} U_2 &= -\frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\frac{\varepsilon+2}{1+\varepsilon^2} U_0 - \frac{1}{1+\varepsilon^2} U_1, \\ U_3 &= -\frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\frac{\varepsilon^2+2}{1+\varepsilon} U_0 - \frac{1}{1+\varepsilon} U_1. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Einsetzen der Werte (16) in die beiden ersten der Gleichungen (13) bringt diese auf die Form

$$\left.\begin{aligned} (\omega^2 m_0 + A_{00}) U_0 + A_{01} U_1 &= 0, \\ A_{10} U_0 + (\omega^2 m_1 + A_{11}) U_1 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Darin bedeuten die Konstanten A_{ik}

$$\left.\begin{aligned} A_{00} &= b_0 - \frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\left(b_2\frac{\varepsilon^2+2}{1+\varepsilon} + \bar{b}_2\frac{\varepsilon+2}{1+\varepsilon^2}\right), \\ A_{01} &= b_1 - \frac{b_2}{1+\varepsilon} - \frac{\bar{b}_2}{1+\varepsilon^2}, \\ A_{10} &= b_1 - \frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\left(b_4\frac{\varepsilon^2+2}{1+\varepsilon} + \bar{b}_4\cdot\frac{\varepsilon+2}{1+\varepsilon^2}\right), \\ A_{11} &= b_3 - \frac{b_4}{1+\varepsilon} - \frac{\bar{b}_4}{1+\varepsilon^2}. \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

Unter Benutzung von (11), (12a), (14) gehen die vier Koeffizienten über in

$$\left.\begin{aligned}
A_{00} &= \frac{a^2}{3}(\delta-3)(Q_1-Q_2)-\frac{a^2}{3}\frac{m_0}{m_1}\frac{\delta-3}{1+\delta}(Q_3-Q_4)-P_1\left(3+\frac{m_0}{m_1}\right),\\
A_{01} &= \frac{a^2}{9}\frac{(3-\delta)(3+2\delta)}{1+\delta}(Q_1-Q_2)+\frac{a^2}{3}\frac{9-\delta^2}{1+\delta}(Q_3-Q_4),\\
A_{10} &= \frac{a^2}{9}(3-\delta)[2(Q_1-Q_2)+3(Q_3-Q_4)]-P_2\left(3+\frac{m_0}{m_1}\right)\\
&\quad -\frac{1}{3}\frac{m_0}{m_1}\frac{1}{1+\delta}\left\{\frac{8a^2}{9}\delta Q_1+\frac{16a^2}{9}\delta Q_2+(10\delta+2)a^2Q_3\right.\\
&\quad \left.+2(3\delta-1)a^2Q_4+(7\delta+3)a^2Q_5+(17\delta-3)a^2Q_6\right\},\\
A_{11} &= -\frac{2a^2}{3}Q_1-\frac{2a^2}{9}\frac{2\delta^2+3\delta-3}{1+\delta}Q_2-a^2\frac{3+\frac{17}{3}\delta+\frac{4}{3}\delta^2}{1+\delta}Q_3\\
&\quad -\frac{a^2}{3}\frac{4\delta^2+5\delta-9}{1+\delta}Q_4-a^2(3+\delta)Q_5-a^2\frac{3\delta^2+8\delta-3}{1+\delta}Q_6.
\end{aligned}\right\}\quad(17\,b)$$

1. Fall: $\varepsilon = 1$, $\delta = 3$. Die A_{ik} werden

$$\left.\begin{aligned}
A_{00}^* &= -P_1\left(3+\frac{m_0}{m_1}\right),\ A_{01}^*=0,\ A_{11}^*=-2a^2\left(\frac{1}{3}Q_1+\frac{2}{3}Q_2\right.\\
&\quad \left.+4Q_3+\frac{7}{4}Q_4+3Q_5+6Q_6\right).
\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

A_{10}^* braucht nicht aufgeschrieben zu werden. Auf Grund von $A_{01}^*=0$ zerfällt die Säkulargleichung für ω^2 in zwei lineare Gleichungen mit den Lösungen

$$\omega_1^2 = -\frac{A_{00}^*}{m_0},\quad \omega_0^2 = -\frac{A_{11}^*}{m_1}.\qquad(19)$$

Im Falle der Frequenz ω_0 sind die Schwingungsgleichungen (17) nur durch $U_0=0$, U_1 beliebig zu lösen. Das bedeutet aber, wie leicht mit Hilfe der Relation (16) und des Ansatzes (12) zu verifizieren ist, daß das bei dieser Schwingung auftretende elektrische Moment dauernd Null, die Schwingung also inaktiv ist.

Die Schwingung der Frequenz ω_1 dagegen ist aktiv, und zwar ist wegen der oben erwähnten Relationen evident, daß ihr Moment senkrecht zur Modellebene liegt.

2. Fall: $\varepsilon = -\frac{1}{2}(1\pm i\sqrt{3})$, $\delta = 0$. Die beiden übrigen Gleichungssysteme führen auf ein und dieselbe Säkulargleichung für ω^2, liefern

also die Frequenzen von zwei Doppelschwingungen. Die Koeffizienten sind nämlich in beiden Systemen:

$$\left.\begin{aligned}
A_{00} &= -a^2(Q_1 - Q_2) + a^2\frac{m_0}{m_1}(Q_3 - Q_4) - P_1\left(3 + \frac{m_0}{m_1}\right),\\
A_{01} &= a^2(Q_1 - Q_2) + 3a^2(Q_3 - Q_4),\\
A_{10} &= \frac{2a^2}{3}(Q_1 - Q_2) + a^2\left(1 - \frac{2}{3}\frac{m_0}{m_1}\right)(Q_3 - Q_4)\\
&\quad - a^2\frac{m_0}{m_1}(Q_5 - Q_6) - P_2\left(3 + \frac{m_0}{m_1}\right),\\
A_{11} &= -\frac{2a^2}{3}(Q_1 - Q_2) - 3a^2(Q_3 - Q_4) - 3a^2(Q_5 - Q_6).
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Die Gleichung für ω^2 ist in diesem Falle quadratisch.

$$m_0 m_1 \omega^4 + (m_0 A_{11} + m_1 A_{00})\omega^2 + (A_{00}A_{11} - A_{01}A_{10}) = 0. \quad (21)$$

Da die der Translation und Rotation des ganzen Modells entsprechenden sechs Nullfrequenzen durch die Benutzung des Schwerpunktsatzes und Flächensatzes bereits herausgenommen sind, handelt es sich in den Lösungen ω_2 und ω_3 der Gleichung (21) um die Frequenzen der nach Brester weiterhin vorhandenen aktiven Doppelschwingungen, die ein in der Modellebene liegendes elektrisches Moment besitzen.

III. Die Berechnung der P_i und Q_i. Für die Energie des Ions wurde oben angesetzt (1):

$$\left.\begin{aligned}
\Phi &= -2Ze^2\sum_{k=1}^{3}\frac{1}{r_{0k}} + 4e^2\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{31}}\right) + b\,.\,e^2\sum_{k=1}^{3}\frac{1}{r_{0k}^5}\\
&\quad + \frac{1}{2\alpha}\sum_{k=1}^{3}\mathfrak{p}_k^2 - Ze\sum_{k=1}^{3}\frac{(\mathfrak{p}_k\mathfrak{r}_{0k})}{r_{0k}^3} + 2e\sum_{\substack{k,k'=1\\ k\neq k'}}^{3}\frac{(\mathfrak{p}_k\mathfrak{r}_{k'k})}{r_{kk'}^3},
\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

wobei das C-Ion Z-fach positiv, das O-Ion zweifach negativ geladen angenommen wurde.

Die mit den Verrückungen $\mathfrak{u}_k$ der Partikel variablen Momente $\mathfrak{p}_k$ stellen sich in jeder Lage so ein, daß die Energie als Funktion der $\mathfrak{p}_k$ ein Min. ist, d. h. die $\mathfrak{p}_k$ erfüllen die Relation

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\mathfrak{p}_{kx}} = 0 \quad (23)$$

identisch.

Demnach wird z. B.

$$\frac{1}{\alpha}\mathfrak{p}_1 = Ze\frac{\mathfrak{r}_{01}}{r_{01}^3} - 2e\left(\frac{\mathfrak{r}_{21}}{r_{21}^3} + \frac{\mathfrak{r}_{31}}{r_{31}^3}\right). \quad (24)$$

Werden die Werte der $\mathfrak{p}_k$ in die Energie (22) eingesetzt, und wird dabei berücksichtigt, daß sich die auftretenden skalaren Produkte durch die absoluten Beträge der Vektoren nach dem Dreieckssatze

$$(\mathfrak{r}_{12}\mathfrak{r}_{13}) = \frac{1}{2}(\mathfrak{r}_{12}^2 + \mathfrak{r}_{13}^2 - \mathfrak{r}_{23}^2)$$

ersetzen lassen, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
\Phi = &-2Ze^2\left(\frac{1}{r_{01}}+\frac{1}{r_{02}}+\frac{1}{r_{03}}\right)+4e^2\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{23}}+\frac{1}{r_{31}}\right)+be^2\left(\frac{1}{r_{01}^5}+\frac{1}{r_{02}^5}+\frac{1}{r_{03}^5}\right)\\
&-\frac{\alpha e^2}{2}\left\{Z^2\left(\frac{1}{r_{01}^4}+\frac{1}{r_{02}^4}+\frac{1}{r_{03}^4}\right)+8\left(\frac{1}{r_{12}^4}+\frac{1}{r_{23}^4}+\frac{1}{r_{31}^4}\right)\right\}\\
&-2\alpha e^2\left(\frac{1}{r_{12}r_{13}^3}+\frac{1}{r_{12}^3r_{13}}+\frac{1}{r_{21}r_{23}^3}+\frac{1}{r_{21}^3r_{23}}+\frac{1}{r_{31}r_{32}^3}+\frac{1}{r_{31}^3r_{32}^3}\right.\\
&\qquad\left.-\frac{r_{12}^2}{r_{31}^3r_{32}^3}-\frac{r_{23}^2}{r_{12}^3r_{13}^3}-\frac{r_{31}^2}{r_{23}^3r_{21}^3}\right)\\
&+\alpha Ze^2\left(\frac{1}{r_{01}r_{21}^3}+\frac{1}{r_{01}^3r_{21}}+\frac{1}{r_{01}r_{31}^3}+\frac{1}{r_{01}^3r_{31}}+\frac{1}{r_{02}r_{12}^3}+\frac{1}{r_{02}^3r_{12}}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{1}{r_{02}r_{32}^3}+\frac{1}{r_{02}^3r_{32}}+\frac{1}{r_{03}r_{13}^3}+\frac{1}{r_{03}^3r_{13}}+\frac{1}{r_{03}r_{23}^3}+\frac{1}{r_{03}^3r_{23}}\right)\\
&-\alpha Ze^2\left(\frac{r_{02}^2}{r_{01}^3r_{21}^3}+\frac{r_{03}^2}{r_{01}^3r_{31}^3}+\frac{r_{01}^2}{r_{02}^3r_{12}^3}+\frac{r_{03}^2}{r_{02}^3r_{32}^3}+\frac{r_{01}^2}{r_{03}^3r_{13}^3}+\frac{r_{02}^2}{r_{03}^3r_{23}^3}\right).
\end{aligned}\tag{25}$$

Bezeichnet $r_{0k}^0 = r$ den Gleichgewichtsabstand zwischen dem C-Ion und den O-Ionen, also $r_{kk'}^0 = \sqrt{3}\,r$ den gegenseitigen der O-Ionen, so werden gemäß den Definitionen (2 b, c) folgende Werte für die Konstanten P_i und Q_i erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
P_1 &= \frac{2Ze^2}{r^3}-\frac{5be^2}{r^7}+\frac{2\alpha e^2 Z}{r^6}(Z-\sqrt{3}),\\
P_2 &= -\frac{4}{3\sqrt{3}}\cdot\frac{e^2}{r^3}+\frac{2}{9}\cdot\frac{e^2\alpha}{r^6}(4-Z\sqrt{3}),
\end{aligned}\right\}\tag{26 a}$$

$$\left.\begin{aligned}
Q_1 &= -6Z\cdot\frac{e^2}{r^5}+35\frac{be^2}{r^9}-\frac{e^2\alpha}{r^8}Z\left(12Z-\frac{22}{\sqrt{3}}\right),\\
Q_2 &= \frac{4}{\sqrt{3}}Z\frac{e^2\alpha}{r^8} = 4Q_3,\\
Q_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}Z\frac{e^2\alpha}{r^8} = \frac{1}{4}Q_2,\\
Q_4 &= 0,\\
Q_5 &= \frac{4}{3.\sqrt{3}}\frac{e^2}{r^5}-\frac{2}{3}\left(2-\frac{Z}{\sqrt{3}}\right)\frac{e^2\alpha}{r^8},\\
Q_6 &= -\frac{2}{9}\frac{e^2\alpha}{r^8}.
\end{aligned}\right\}\tag{26 b}$$

Die Abstoßungskonstante b ist aus Q_1 mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung (7) zu eliminieren. Unter Benutzung von (18), (20), (26a, b) werden die in den Gleichungen (2a), (3a), (4a) des Textes gegebenen Koeffizienten erhalten.

Die vorstehende Theorie ist ausgeführt worden im Anschluß an Überschlagsrechnungen und Ansätze von Herrn Prof. Born und Herrn Dr. Heisenberg. Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle den beiden Herren herzlich zu danken für die Anregung und liebenswürdigen Ratschläge betreffend Durchführung und Darstellung der Überlegungen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Eine neue Methode zur Messung des Fluoreszenzlichtes fester Körper.

Von **A. Gyemant** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Juli 1924.)

Es wird eine einfache Methode beschrieben, welche sich zur Messung der Intensität des von festen Substanzen ausgesandten Fluoreszenzlichtes eignet. Diese Methode ihrerseits wird dazu angewandt, um die Intensität der fluoreszenzerregenden Strahlung selbst zu messen. Zwei auf diesem Prinzip aufgebaute Meßapparate werden eingehender erörtert.

1. Allgemeine Darstellung der Methode.

Die Idee, die Intensität fluoreszenzerregender Strahlungen an der Intensität des Fluoreszenzlichtes zu messen, ist nicht neu. Ohne auf die diesbezügliche Literatur eingehen zu wollen, erwähne ich bloß als Beispiel die Röntgenmeßanordnung von Rutherford und Mc Clung[1]) sowie von Wintz und Rump[2]), die die Fluoreszenzhelligkeit mit Hilfe einer künstlichen Lichtquelle ausphotometrieren. Diese Methode der Ausphotometrierung hat aber ohne Zweifel verschiedene Nachteile. Wird die Lichtstärke der Vergleichslampe mittels eines Vorschaltwiderstandes reguliert, so ist die Anordnung an und für sich nicht quantitativ und muß zu diesem Zweck vorher geeicht werden. Geschieht die Regulierung durch zwei Nicols, so erfordert dies, wie aus der zitierten Arbeit von Wintz und Rump ersichtlich, eine immerhin nicht ganz einfache Optik. Einen weiteren Nachteil dieser Methoden sehe ich darin, daß die Vergleichsfläche von einer künstlichen Lichtquelle herrührt, welche qualitativ ganz verschieden ist von der fluoreszierenden Leuchtfläche. Nun sind diese optischen Verfahren, welche auf der Einstellung auf gleiche Helligkeit beruhen, sowieso etwas schwierig und wegen der Subjektivität mit relativ breiter Fehlergrenze behaftet, dieselbe muß sich aber noch vermehren, falls die beiden Flächen verschiedene Farbennuance aufweisen.

Die im folgenden zu beschreibende Methode zur Ausmessung der Fluoreszenzintensität vermeidet diese Nachteile; ihre Vorteile ließen sich also folgenderweise zusammenfassen: 1. ist sie streng quantitativ; 2. außerordentlich einfach; 3. gestattet sie den Vergleich qualitativ sehr ähnlicher Flächen. Die Methode beruht auf folgendem:

---

[1]) Rutherford und Mc Clung, Proc. Roy. Soc. **67**, 245, 1900.

[2]) Wintz und Rump, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **29**, 672, 1922.

Stellen wir uns eine beliebige Leuchtmasse vor, welche zur Fluoreszenz erregt wird: die Oberfläche der Masse sendet scheinbar das Licht aus, und zwar beträgt die Energie, die von 1 cm^2 in der Sekunde in einer bestimmten Richtung unter dem kleinen Öffnungswinkel ω ausgestrahlt wird:

$$F \cos \alpha \,.\, \omega,$$

wo F die „Helligkeit" der Fläche und α den Winkel zwischen der betreffenden Richtung und der Flächennormalen bedeutet. Im folgenden haben wir es nur mit der Größe F zu tun. Beobachten wir nämlich immer dieselben Flächengrößen in konstanter Entfernung und konstanter Richtung zur Normalen, so ist die einzige Größe, welche Veränderungen erleiden kann, F, diese wird also für die beobachtete Helligkeit maßgebend sein. F hängt von vier Einflüssen ab. Diese sind:

1. Die fluoreszierende Substanz: a) ihre Quantität, b) ihre Qualität.
2. Die erregende Strahlung: a) ihre Quantität, b) ihre Qualität.

Diese Einflüsse mögen gesondert betrachtet werden.

1. a) Ich betonte schon, daß die Oberfläche der Leuchtmasse nur scheinbar der Sitz des Leuchtens ist, die Energie wird von dem Volumen entsendet. Es kommt also darauf an, wieviel von der leuchtfähigen Masse in der Volumeneinheit enthalten ist, mit anderen Worten: auf die Konzentration der Leuchtmasse an aktiver Substanz. Das Verhältnis des von den leuchtfähigen Molekeln ausgefüllten Volumens zum Gesamtvolumen soll als Maß der Konzentration (c) dienen. Es gilt also stets $c \leqq +1$. Mit was für inaktiven Molekeln der Zwischenraum ausgefüllt ist, ist von untergeordneter Bedeutung gegenüber dem Begriff der genau zahlenmäßig definierten Konzentration. (Auf die inaktiven Molekeln kommen wir im speziellen Teil zurück.) Unter sonst gleichen Bedingungen ist nun offenbar die ausgesandte Energie der Konzentration proportional. Um Irrtümer zu vermeiden, sei bemerkt, daß ein Nachlassen der ausgesandten Energie mit immer mehr zunehmender Konzentration, wie bei den Lenardschen Phosphoren, hier nicht in Betracht kommt, da wir unter Leuchtmasse stets ein mechanisches Gemisch von Kristalliten aktiver und inaktiver Art verstehen, wobei der einzelne Kristallit durch die anderen vollständig unbeeinflußt fluoresziert. Die obige Erscheinung bei den Phosphoren, die als feste Lösungen aufzufassen sind, kommt also hier nicht in Betracht. Es gilt demnach

$$F = cf,$$

wo nun f nicht mehr von der Konzentration abhängt.

1. b) Dagegen hängt f von der chemischen Natur der Leuchtmasse ab. Für ihre Auswahl sind mancherlei Momente maßgebend (s. u.); ist

aber einmal die Wahl getroffen, so bleibt die Substanz während aller Messungen dieselbe, so daß ihr Einfluß auf F ebenso in Wegfall kommt, wie etwa der Winkel α für die beobachtete Helligkeit.

2. a) Ganz besonders wichtig ist die Intensität der Primärstrahlung. Es handelt sich darum, ob bei gegebener Strahlenqualität die Intensität des Fluoreszenzlichtes der Intensität des erregenden Lichtes proportional ist. Nur dann, wenn diese Frage zu bejahen ist, kann man aus der Fluoreszenzintensität einfach auf die Primärstrahlenintensität schließen. Theoretisch ist allerdings vorauszusehen, daß eine durchgehende Proportionalität nicht bestehen kann. Die Fluoreszenzhelligkeit wird dann, wenn alle in Betracht kommenden Molekeln erregt sind, eine Grenze erreicht haben, eine weitere Zunahme der Primärintensität kann daran auch nichts ändern: der Sättigungszustand ist erreicht. Andererseits ist es möglich, daß der aufsteigende Teil der Kurve Primärintensität—Fluoreszenzintensität praktisch linear verläuft, so daß bei nicht zu großer Primärintensität die Proportionalität vorhanden ist. Daß dem so ist, dafür sind in der Literatur mehrere Anhaltspunkte vorhanden. Auch Pringsheim[1]) äußert sich in diesem Sinne.

Man kann also setzen

$$f = kJ,$$

wo nunmehr k nur von der Strahlenqualität abhängt. Die hieraus sich ergebende Beziehung

$$\underline{F = kcJ}$$

dient als Grundlage für unsere Methodik.

Nachträglich habe ich übrigens obigen Ansatz folgenderweise geprüft. Ich variierte die Intensität einer Strahlung mittels des quadratischen Entfernungssatzes, also in bekannter Weise. Indem ich zugleich die Intensitäten stets auch mit meiner Methode bestimmte, ergab sich befriedigende Übereinstimmung zwischen den beiden Intensitätswerten. Da somit die Brauchbarkeit der Methode erwiesen ist, wird zugleich obiger Ansatz bestätigt. (Hierüber näheres im speziellen Teil.)

2. b) Obgleich k hiermit bei konstanter Strahlenqualität eine Konstante ist, so wird sie sich mit der Qualität ändern. Hierüber läßt sich allgemein etwa folgendes sagen.

α) Bei der Wahl der Leuchtsubstanz ist darauf zu achten, daß k keine unregelmäßigen sprunghaften Änderungen mit der Wellenlänge aufweist, sondern einen möglichst regulären Gang hat.

[1]) Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Berlin 1923, S. 95.

β) Beschränkt sich die Empfindlichkeit überhaupt auf ein relativ schmales Intervall, so mißt man eben mit dieser Methode nur jenes Gebiet, wo k von Null verschieden ist.

γ) Erstreckt sich die Empfindlichkeit auf ein breiteres Gebiet, woselbst sich k stetig ändert, so muß diesem Umstand bei Vergleichung von Intensitäten verschiedener Qualität durch vorangegangene Eichung Rechnung getragen werden.

Nach diesen Vorbereitungen ist die eigentliche Methode mit einigen Worten beschrieben. Sie beruht auf der Beziehung

$$F = kcJ.$$

Dieselbe gestattet die Messung von J aus F, in willkürlichen Einheiten natürlich. Es sei eine bestimmte Intensität J_0 als Einheit gewählt, und es soll eine unbekannte Intensität J in diesen Einheiten gemessen werden. Die Intensität J_0 stehe uns stets zur Verfügung (wie das in der Praxis geschieht, soll später erörtert werden, hier kommt es zunächst auf das Prinzip an). Der Einfachheit halber sei $J > J_0$. Dann beleuchten wir mit J_0 eine reine Leuchtmasse von der Konzentration $= 1$. Es gilt also

$$F = kJ_0.$$

Jetzt suchen wir jene Leuchtmasse aus, welche bei Belichtung mit J dieselbe Helligkeit aufweist. D. h.

$$F = kcJ.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{c}.$$

Auf der linken Seite steht die Intensität der unbekannten Strahlung in den von uns gewählten willkürlichen Einheiten, welche demnach durch die reziproke Konzentration der zur Erreichung gleicher Helligkeiten notwendigen Leuchtmasse, die uns natürlich bekannt ist, gegeben ist. Auf diese Weise ist demnach die Messung durchführbar.

2. Spezielle Beschreibung der Anwendungen.

a) Ultraviolettintensimeter. Es schien mir angebracht, als erste Anwendung des obigen Meßprinzips einen Apparat zu bauen, der die Intensität des ultravioletten Anteils einer Lichtquelle, so insbesondere einer Quecksilberlampe mißt. Die bisherigen Meßmethoden für Ultraviolett sind außerordentlich schwierige. Als Instrument dienen ein Thermoelement, oder eine Photozelle, oder eine Selenzelle. Außerdem muß das Lichtgemisch in einem System von Quarzlinsen und Quarz-

prismen spektral zerlegt und so der ultraviolette Anteil gesondert gemessen werden. Die Intensität wird dadurch so stark geschwächt, daß in Verbindung mit dem Thermoelement nur die empfindlichsten Galvanometer brauchbar sind. Verzichtet man auf die spektrale Zerlegung, so kann man Differenzmessungen mit und ohne vorgelegte Glasscheibe machen, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß durch die Glasscheibe nicht nur das Ultraviolett, sondern auch das Ultrarot merklich absorbiert wird und daß das Thermoelement eben für Ultrarot sehr empfindlich ist. In physikalischen Laboratorien sind solche Messungen durchführbar, ganz unbrauchbar dagegen etwa für biologische Laboratorien, wo man die Wirkung des ultravioletten Lichtes untersucht. Auch für rein physikalisch-chemische, kolloidchemische und endlich medizinische Zwecke ist es erwünscht, einen einfachen Apparat zu besitzen, der das Ultraviolett mißt.

Um obige Methode dazu verwenden zu können, kam es zunächst auf ein geeignetes Material an, das durch Ultraviolett zur Fluoreszenz erregt wird. Als solches wurde festes Anthracen gewählt. Dasselbe wird nur durch ultraviolette Strahlen angeregt. Das Absorptionsmaximum (allerdings in alkoholischer Lösung) liegt bei 320 bis 370 mμ. Die Lage der Fluoreszenzbanden (im festen Zustand) ist bei 425 bis 530 mμ, also blaugrün [1]). Daß das Maximum der Erregbarkeit im Ultravioletten liegt, beweist schon die Lage der Fluoreszenzbanden im Zusammenhang mit dem Stokesschen Gesetz. Im übrigen soll es auch experimentell gezeigt werden. Das ist ein ganz besonderer Vorteil, stellt doch das Anthracen auf diese Weise ein Reagens dar, das spezifisch auf das Ultraviolett eingestellt ist. Jede spektrale Zerlegung eines Lichtgemisches und jede Differenzmessung wird dadurch überflüssig, da in jedem Gemisch nur das Ultraviolett selektiv wirksam ist.

Da das Ultraviolett schon von den geringsten Schichtdicken absorbiert wird, läßt sich ein Anthracenschirm nicht in Durchsicht gebrauchen, sondern nur als Reflexionsfläche. Dies ist jedoch kein Nachteil, insbesondere bleibt die Proportionalität zwischen Fluoreszenzlicht und Konzentration auch in diesem Falle gültig, wie leicht einzusehen. Welcher Stoff als „Verdünnungsmittel" gewählt wird, ist eine rein technische Frage, er soll sich an Dichte, Konsistenz, Durchlässigkeit für Licht usw. möglichst dem Anthracen anpassen, darf natürlich nicht die Spur einer Fluoreszenz aufweisen.

---

[1]) Pringsheim, l. c., S. 179 u. 195.

Die Fluoreszenzfläche reflektiert nun alle Komponenten des ursprünglichen Gemisches, welche dadurch zum Fluoreszenzlicht addiert werden. Durch geeignete Kombination von Farbenfiltern, deren genaue Beschreibung hier unterlassen werden kann [1]), ist es jedoch möglich, die störenden Komponenten auszuschalten. Daß auf diese Weise die Anordnung wirklich nur das Ultraviolett mißt, wird daraus ersichtlich, daß durch Vorlegen einer etwa 3 mm dicken Glasplatte, wodurch das Ultraviolett aus dem Strahlengemisch absorbiert, während das sichtbare nur ganz wenig geschwächt wird, die ursprünglich grüne Fluoreszenz so gut wie vollständig verschwindet und nur etwas undefiniert Dunkelgraues zurückbleibt. — Ein weiterer Vorteil der Filter beruht darauf, daß man mit ihrer Hilfe das zu messende Wellenlängenbereich in beliebiger Weise begrenzen kann, was für manche spezielle Zwecke sehr wichtig ist.

Was die eigentliche Messung betrifft, so muß man dazu eine beliebige willkürliche Ultravioletteinheit J_0 als Standard wählen. Dieselbe gibt mit einer Leuchtfläche $c = 1$ eine bestimmte Standardhelligkeit. Man stellt nun jene Leuchtfläche ein, welche mit der unbekannten Intensität die gleiche Standardhelligkeit gibt, dann ist der Wert von $1/c$ der betreffenden Fläche ein Maß der Intensität. In praxi hat man eine Ultraviolettquelle von der Intensität J_0 nicht zur Verfügung. Wir behelfen uns so, daß wir eine geeignete Leuchtmasse durch ein radioaktives Präparat zum konstanten Aufleuchten bringen, so zwar, daß die erreichte Helligkeit gleich sei jener, welche durch die Intensität J_0 auf der Leuchtfläche $c = 1$ erzeugt wird. Da somit beide Flächen Fluoreszenzstrahler sind, so sind sie leicht qualitativ einander gleich zu machen, was bei der Ausphotometrierung, wie eingangs erwähnt, nicht der Fall ist. Das Ideal, daß nämlich die Standardfläche auch aus Anthracen bestünde, ist leider nicht durchführbar, da Anthracen durch radioaktive Präparate nicht aufleuchtet. Das grüne Licht des selbstleuchtenden Zinksulfids ist jedoch ziemlich gleich der grünen Komponente der Anthracenfluoreszenz. Am einwandfreiesten ist es, wenn man zum Zinksulfid Radiumsalz beimengt, da dann die Helligkeit praktisch konstant bleibt. Wegen Zersetzung des ZnS kann diese Konstanz nur etwa 10 Jahre andauern, nach welcher Zeit die Standardfläche zu erneuern wäre.

Die Intensität einer Quecksilberlampe variiert infolge verschiedener Umstände, durch die Entfernung von der Lampe, durch Altern der Quarzröhre, durch Netzspannungsschwankungen, durch das erst allmähliche

[1]) Siehe z. B. den Auszug aus dem Vortrag von H. Ebert im 3. Kongreßheft 1922 der „Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr." **30**, 35, 1923.

„Einbrennen" der Lampe. Alle diese Umstände beeinflussen außer der Intensität mehr oder weniger auch die spektrale Zusammensetzung des Lichtes. Bei wachsender Entfernung von der Lampe z. B. werden die kürzeren Wellenlängen in der Luft stärker absorbiert, ebenso bei Trüberwerden des Quarzes. Da das Anthracen sein Erregungsmaximum im längeren Ultraviolett hat, so wird z. B. eine Herabsetzung der Intensität durch Altern des Quarzes anfangs nicht meßbar sein, erst dann, wenn auch die längeren Wellenlängen geschwächt werden. Dies ist jedoch kein besonderer Nachteil, der Begriff „Ultraviolett" ist sowieso ein rein praktischer und eine kurzwellige Grenze existiert im wissenschaftlichen Sinne gar nicht. Man wird besser sagen, unser Apparat mit Anthracenflächen mißt die Intensität der Wellenlängen von etwa 280 bis 400 mμ. Man kann durch entsprechende Wahl der Leuchtsubstanz beliebige Messungsgebiete abgrenzen und damit das Abgrenzungsvermögen mittels des Filters (s. oben) kombinieren.

Mit dem angegebenen Apparat ist nun nachträglich die Beziehung

$$f = kJ$$

geprüft worden. Es waren z. B. acht Flächen mit untenstehenden Konzentrationen (in c) angebracht.

1	2	3	4	5	6	7	8
0,225	0,150	0,100	0,066	0,044	0,029	0,020	0,013

Wie ersichtlich, nimmt die Konzentration immer um 33 Proz. ab, das Verhältnis je zweier Nachbarkonzentrationen ist konstant. Die Messung geschah aus 2 und 1 m Entfernung von dem Brenner. Die Intensitäten verhielten sich daher wie 1 : 4. Bei 2 m Entfernung gab die Standardfläche mit der Fläche 3 Übereinstimmung, die Intensität in unseren Einheiten ist daher 10. Bei 1 m Entfernung gab Fläche 7 Übereinstimmung, daher $J = 50$. Das Verhältnis 1 : 5 stimmt mit dem theoretischen 1 : 4 in Anbetracht der relativ großen Differenzen je zweier Flächen genügend überein, um die angenommene Proportionalität zu bestätigen.

b) Wellenmesser für Röntgenstrahlen. Für Röntgenstrahlen besitzen wir zwei Substanzen, die genügend intensive Fluoreszenzstrahlung aufweisen, bei denen der Momentanprozeß überwiegt und die in reproduzierbarer Weise herzustellen sind: das Calciumwolframat und Zinksilikat. Für unsere Zwecke ist das letztere vorzuziehen, nicht nur wegen seiner größeren Helligkeit, sondern aus folgendem Grunde. (Vgl. 2b des 1. Abschnitts.) Bei den Röntgenstrahlen ist der Umstand, daß wir es mit einem variablen Gemisch zu tun haben, deren Zusammensetzung durch die verschiedensten Einflüsse geändert wird, noch viel ausschlaggebender,

als bei den Ultraviolettstrahlen. Infolgedessen ist erwünscht, eine Substanz von möglichst gleichmäßiger Empfindlichkeit für das in Betracht kommende Gebiet zu haben. Beim Calciumwolframat liegt die *K*-Absorptionsbande des Wolframs (bei 0,179 Å) gerade in dem wichtigsten Gebiet; da dort die Empfindlichkeit sich sprungweise ändern könnte, wie dies Broglie[1]) tatsächlich fand, so ist es ratsam, mit dem Zn_2SiO_4 zu arbeiten, da die *K*-Absorptionsbande des Zinks (bei 1,29 Å) nicht mehr störend wirkt. Da immerhin auch bei dieser Substanz die Empfindlichkeit einen Gang mit der Wellenlänge aufweisen wird, so müßte ein etwaiges Intensimeter, welches auf diesem Prinzip beruht, für die verschiedenen Härten an einem Standardinstrument, z. B. der Ionisationskammer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht werden. Indes habe ich zunächst vom Bau eines solchen Röntgenintensimeters abgesehen, da es an ähnlichen Meßinstrumenten nicht mangelt.

Dagegen verwendete ich das obige Prinzip zur Konstruktion eines Wellenmessers, der die (mittlere) Härte eines Strahlengemisches nicht in willkürlichen Einheiten (Wehnelt, Walter, Benoist usw.) angibt, sondern die Berechnung der mittleren Wellenlänge gestattet. Das Prinzip ist, ganz allgemein dargestellt, folgendes:

Die Intensitätsverteilung eines Strahlengemisches ist eine recht komplizierte Funktion der Wellenlänge, insbesondere wenn man sowohl die charakteristische, wie die kontinuierliche Strahlung berücksichtigt. Da nun feststeht, daß der prozentuale Anteil der ersteren in der Gesamtenergie um so geringer ist, je höher die Röhrenspannung, und da kleinere Spannungen in der Anwendung von geringer Wichtigkeit sind, so will ich im folgenden der Einfachheit halber nur die Bremsstrahlung berücksichtigen. Die Verteilung derselben ist nach Ullreys[2]) Messungen bekannt und ist der Verteilungsform der schwarzen Wärmestrahlung nicht unähnlich. Theoretische Gleichungen für sie sind von Behnken[3]) sowie March[4]) hergeleitet. So viel steht fest, daß die Kurve nur zwei unabhängige Parameter enthält, nämlich eine vom Antikathodenmaterial abhängige Konstante und die Röhrenspannung. Da als Antikathode hauptsächlich Wolfram dient, bleibt praktisch nur ein Parameter, nämlich die Röhrenspannung übrig. Nun wird diese Strahlung, bevor sie zur Verwendung, d. h. zur Messung gelangt, noch in beliebiger Weise durch

[1]) C. R. **170**, 1053, 1920.
[2]) Phys. Rev. **11**, 401, 1918.
[3]) ZS. f. Phys. **4**, 241, 1921.
[4]) Phys. ZS. **22**, 429, 1921.

Absorption gefiltert. Berücksichtigen wir diese verschiedenen Einflüsse, so ergibt sich die Verteilung wie folgt. Die Formel von Behnken lautet (vereinfacht):

$$E_\nu = k\nu\left(1 - c^{-\frac{q}{\nu^3}(\nu_0 - \nu)}\right),$$

wo E_ν die Intensität bei der Schwingungszahl ν, k einen Proportionalitätsfaktor, c die Lichtgeschwindigkeit, q eine vom Antikathodenmaterial abhängige Konstante und ν_0 die Grenzschwingungszahl bedeutet. Jede Intensität E_ν wird nun durch Absorption geschwächt, es resultiert als Verteilung

$$f_\nu = E_\nu e^{-d\mu},$$

wo d die Dicke der Absorptionsschicht und μ den Schwächungskoeffizienten bedeutet. Letzterer ist auch eine Funktion der Wellenlänge

$$\mu = \frac{a}{\nu^3} + b,$$

wo b vom Material nur wenig abhängt (variiert zwischen 0,1 und 0,5), a dagegen um so mehr. f_ν hängt daher von drei Parametern ab, der Grenzschwingungszahl ν_0 (welche bekanntlich der Röhrenspannung direkt proportional ist), dem Absorptionsmaterial a und der Dicke der Absorptionsschicht d. Gelänge es etwa, durch Messungen drei Gleichungen zu erhalten, in denen diese drei Parameter vorkommen, so ist die Funktion f_ν bekannt, und wir könnten die ganze Intensitätsverteilung rekonstruieren.

Diese Möglichkeit wäre in Absorptionsmessungen gegeben. Solche sind ja an und für sich nicht neu; neu ist nur ihre Kombination mit den verschieden konzentrierten Leuchtmassen, wodurch eben Messungen von der gegebenen Art leicht und praktisch durchführbar sind. Man nimmt also zu diesem Zweck ein Absorptionsmaterial von der Konstante A (welches mit dem vorigen, das zur Herstellung der zur Messung gelangenden Strahlung selbst dient, nichts zu tun hat). Ist die Dicke der Schicht d_1, so ist die neue Verteilung gegeben durch

$$f_{\nu_1} = f_\nu e^{-d_1\left(\frac{A}{\nu^3} + b\right)}.$$

Die Gesamtintensität der Strahlung ohne Filterung ist

$$\int_0^{\nu_0} f_\nu \, d\nu$$

und mit Filterung durch die Schicht d_1

$$\int_0^{\nu_0} f_{\nu_1} \, d\nu.$$

Mißt man das Verhältnis beider Strahlungen, so gilt, falls das Verhältnis zu n_1 befunden wurde,

$$n_1 = \frac{\int_0^{\nu_0} f_{\nu_1} d\nu}{\int_0^{\nu_0} f_\nu d\nu}.$$

Wiederholt man die Messung mit zwei anderen Dicken d_2 und d_3, so ergeben sich in der Tat drei Beziehungen vom Bau der letzten Gleichung, aus denen sich die Parameter ermitteln ließen. Das Verhältnis zweier Strahlungen läßt sich aber nach dem eingangs beschriebenen Prinzip einfach bestimmen, falls nur die Empfindlichkeit des fluoreszierenden Stoffes in dem betrachteten Intervall gleichmäßig genug ist.

Die experimentelle Durcharbeitung dieses Gedankenganges habe ich noch nicht abgeschlossen, darüber wird an anderer Stelle mitgeteilt. Dagegen läßt sich auf dieser Grundlage wenigstens die mittlere Wellenlänge leicht bestimmen. Eine mittlere Wellenlänge wird nämlich schon durch eine einzige der erwähnten drei Messungen geliefert. Die Messung mit der Schicht d_1 z. B. kann so gedeutet werden, als ob die Strahlung monochromatisch wäre. Dann gilt offenbar

$$n_1 = e^{-d_1\left(\frac{A}{\nu_1^3}+b\right)}$$

und die Wellenlänge $\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1}$ ist eben eine Art mittlere Wellenlänge. In Wirklichkeit werden dann die kürzeren Wellen weniger, die längeren stärker absorbiert als λ_1, so daß sich dieselbe Schwächungszahl n_1 ergibt, als wie eine monochromatische ergeben würde. Die Bedingung für die Brauchbarkeit obiger Methode der drei Messungen ist nun eben die, daß die so errechneten mittleren Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 voneinander verschieden ausfallen. Sie wären bei monochromatischer Strahlung gleich. Je heterogener das Gemisch ist, um so mehr werden die λ-Werte voneinander abweichen. Das rührt daher, daß bei kleinen Absorptionsschichten (n nur wenig kleiner als 1) eher die weichen Komponenten geschwächt werden; je größer d (je kleiner n), um so mehr kommen die harten Komponenten zur Geltung, also muß das mittlere λ mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Verzichtet man aber auf die Durchführung der drei Messungen, so genügt eine allein, um eine der erwähnten mittleren Wellenlängen zu ergeben. Da die λ-Werte überhaupt nicht sehr voneinander abweichen, ist es ziemlich belanglos, mit welcher Dicke wir die Absorption ausführen. Praktischer ist es jedoch, nicht d, sondern

n festzulegen, da wir dann nur eine verdünnte Leuchtmasse benötigen und nicht eine ganze Reihe.

Wählen wir $n = 0{,}5$, so wird die dementsprechende Dicke d eine Art mittlere Halbwertschicht des Gemisches und die daraus errechnete $\lambda = \frac{c}{\nu}$ eine mittlere Wellenlänge. Der Begriff der Christenschen Halbwertschicht erscheint demnach als ein spezieller Einzelfall der obigen allgemeinen Darstellung [1]).

Der Wellenmesser besteht demnach aus zwei Feldern, einem Schirm von der Konzentration 1,0 und einem von 0,5. Hinter dem ersten be-

Fig. 1. Röntgenwellenmesser.

wegt sich eine Absorptionstreppe. Als Material wählte ich Kupfer, um bis zu den härtesten Gemischen reichen zu können, bei Aluminium wäre zu große Schichtdicke erforderlich. Besteht Helligkeitsgleichheit, so stehen die Intensitäten der gefilterten und ungefilterten Strahlung zueinander wie $\frac{0{,}5}{1{,}0}$, also ist $n = 0{,}5$ und d die so definierte mittlere Halbwertschicht. Daraus

$$\lambda = \frac{c}{\sqrt[3]{\frac{0{,}69}{d} - b}}.$$
$$A$$

[1]) Christen hat auch einen Härtemesser auf Grund seiner Halbwertschicht konstruiert, aber nach einem vom unserigen ganz verschiedenen und, wie mir scheint, nicht so einwandfreien Prinzip.

Die Werte für A und b sind aus Messungen Richtmyers[1]) zu entnehmen und am Apparat (s. Fig. 1) sind sofort die so berechneten Wellenlängen in Ångström-Einheiten abzulesen.

Zum Schluß sei erwähnt, daß ich die Prüfung des eingangs erwähnten Ansatzes

$$f = kJ$$

auch mittels Röntgenstrahlen geprüft und bestätigt habe. Zwei gleichgebaute Elektronenröhren wurden durch dieselbe Spannung gespeist (etwa 60 kV). Die Heizströme waren gesondert reguliert, und zwar so, daß zwei vollkonzentrierte (Calciumwolframat-) Schirme, welche von je einer Röhre beleuchtet und von ihnen gleich entfernt waren (92 cm), die gleiche Helligkeit aufwiesen. Die beiden Strahlengänge waren durch Bleiwand getrennt. Jetzt wurde die eine Röhre festgehalten und die andere dem Schirm allmählich genähert, wobei festgestellt wurde, bei welchen Entfernungen der Reihe nach ein $c = 0{,}5$-, 0,25-, 0,125-Schirm mit dem anderen konstant gehaltenen Vollschirm gleich leuchtete. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die jeweiligen Entfernungen, in der zweiten die daraus errechneten relativen Intensitäten. In der dritten Spalte sind die entsprechenden Konzentrationen und in der vierten die daraus berechneten relativen Intensitäten. Man sieht, daß die beiden Reihen gut übereinstimmen.

cm →	J	c →	J
92	1	1,0	1
65	2	0,5	2
46	4	0,25	4
35	7	0,125	8

Zusammenfassung.

1. Es wird ein neues und besonders einfaches Prinzip beschrieben zur Messung des von fluoreszierenden festen Substanzen ausgesandten Fluoreszenzlichtes.

2. Auf Grund dieses Prinzips werden zwei neue Apparate beschrieben, und zwar

a) ein Intensimeter für Ultraviolettstrahlen,

b) ein Wellenmesser für Röntgenstrahlen.

(Aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Radiologie-A.-G., Berlin.)

[1]) Phys. Rev. **18**, 13, 1921.

Untersuchungen an Metallkristallen. I.

Elastische Konstanten von Zink und Cadmium.

Von **E. Grüneisen** und **E. Goens** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Durch Messung des Dehnungs- und Drillungsmoduls einer größeren Anzahl von Einkristallstäbchen aus Zn und Cd mit verschiedener kristallographischer Orientierung werden die Grundlagen gewonnen, um die fünf elastischen Konstanten, die dem hexagonalen Kristallsystem eigentümlich sind, sowie die drei elastischen Wellenflächen (longitudinale und zwei transversale Schallgeschwindigkeiten als Funktionen der räumlichen Richtung) zu berechnen. — Zink und Cadmium zeigen, wahrscheinlich infolge ihres großen Achsenverhältnisses, eine auffallend starke elastische Anisotropie, welche hinreichend erklärt, warum bei früheren Untersuchungen der elastischen Konstanten polykristalliner Proben so schwankende Zahlen gefunden worden sind.

1. Einleitung. Die Metalle sind die wichtigsten Repräsentanten der einatomigen festen Körper. Die Dimensionen ihrer Kristallgitter sind zum größten Teil bekannt. Die physikalischen Eigenschaften der Metallkristalle kennt man jedoch keineswegs so vollständig, wie es für die Theorie des festen Zustandes erforderlich wäre. Die zahllosen Messungen der Metallelastizität z. B., die im Verlaufe der letzten hundert Jahre gemacht sind, beziehen sich fast ausschließlich auf Metallproben, die polykristallin waren und infolgedessen als quasiisotrop behandelt wurden. Messungen, durch welche die elastischen Eigenschaften von Einkristallen vollständig bestimmt worden wären, sind uns überhaupt nicht bekannt. Denn in welchem Maße der von W. Voigt[1]) untersuchte Kupferkristall die Bezeichnung „Einkristall“ verdient, scheint uns nicht klargestellt zu sein.

Wenn auch bei der Untersuchung regulärer Metallkristalle vielleicht keine besonderen Überraschungen zutage treten werden, so liegt das anders bei denjenigen Metallen, die hexagonal kristallisieren und vor allem bei solchen, deren Achsenverhältnis von dem aus der dichtesten Kugelpackung abgeleiteten stark abweicht. Hierzu gehören die Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems Zink, Cadmium und Quecksilber. In der Tat hat man über die thermisch-elastischen Eigenschaften von Zn und Cd aus den bisherigen Untersuchungen überhaupt kein klares

[1]) W. Voigt, Sitzungsber. Berl. Akad. 1883, 961; 1884, 989.

Bild gewinnen können. Das eindeutigste Ergebnis war noch die Bestimmung der mittleren thermischen Ausdehnung von gepreßtem Zink- und Cadmiumpulver durch Fizeau[1]). Unter diesen Umständen schien es uns von besonderem Interesse zu sein, zunächst die Eigenschaften der hexagonalen Kristalle Zn und Cd zu untersuchen; Hg wird sich natürlich nur in besonderer Weise behandeln lassen.

Im vorliegenden ersten Teil unserer Untersuchungen sollen die elastischen Konstanten von Zn und Cd mit Einschluß der Schallgeschwindigkeiten behandelt werden, welch letztere den Ausgangspunkt für die im zweiten Teil folgenden theoretischen Erwägungen bilden.

2. Herstellung der Kristalle. Die Herstellung großer, zu elastischen Messungen geeigneter Metallkristalle kann nach verschiedenen, in neuerer Zeit weitgehend durchgebildeten Methoden geschehen. Wir bedienten uns des Verfahrens von Czochralski, wie es später besonders von v. Gomperz[2]) modifiziert und beschrieben wurde. Hiermit erhält man freilich keine so massiven Kristalle, daß es möglich wäre, aus einem einzigen Individuum verschieden orientierte Stäbchen herauszuschneiden, aber es gelingt doch, aus einer und derselben Schmelze dünne Stäbchen verschiedener Orientierung herauszuziehen, wie wir bereits früher[3]) kurz berichtet haben. Mit einiger Wahrscheinlichkeit erhält man die gewünschte Orientierung, wenn man einen Kristallstabrest unter der erforderlichen Neigung als Keim in die blank gemachte Oberfläche der Schmelze eintaucht, durch Temperatursteigerung der Schmelze dafür sorgt, daß das eingetauchte Keimstück auch abschmilzt, und schließlich unter geringer Senkung der Temperatur den Keim mit der für die gegebene Orientierung und die gewünschte Stabdicke geeigneten Geschwindigkeit aus der Schmelze zieht. Wie v. Gomperz zogen wir die Stäbchen durch ein Glimmerblatt mit runder Öffnung, welches auf der Schmelze schwamm. Über die Ziehgeschwindigkeiten möchten wir keine bestimmten Angaben machen, da wir von anderer Seite hörten, daß dort die Erfahrungen ganz verschieden von den unserigen sind. Offenbar spielen hierbei die Abkühlungsverhältnisse des herausgezogenen Kristalls eine wesentliche Rolle. Wir wünschten die Oxydation der Schmelze möglichst zu verhindern, deckten sie daher einigermaßen ab und beschickten den Raum über der Schmelze mit N_2 oder CO_2. Unter diesen Bedingungen mußten

[1]) H. Fizeau, C. R. **68**, 1125, 1869; Pogg. Ann. **138**, 26, 1869.

[2]) v. Gomperz, ZS. f. Phys. **8**, 184, 1922; H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ebenda **12**, 58, 1922.

[3]) E. Grüneisen u. E. Goens, Phys. ZS. **24**, 506, 1923.

wir zur Herstellung von Drähten, deren Querschnitt nahe in die hexagonale Basisebene fiel, eine auffallend niedrige Zuggeschwindigkeit wählen. Stieg diese über ein gewisses Maß, so setzte sich der nahe parallel zur hexagonalen Achse orientierte Stab mit einer Orientierung nahe senkrecht zur Achse fort.

Da wir außer den elastischen auch elektrische Eigenschaften der Kristalle untersuchen wollten, legten wir den größten Wert auf die Reinheit des zur Schmelze benutzten Metalls. Außer einigen älteren Resten von Zn- und Cd-Kahlbaum, die uns von den Herren Mylius, Henning und Mark freundlichst überlassen wurden, konnten wir noch etwas Zink in granulierter Form von der Firma Kahlbaum beziehen. Leider hatte diese Firma die Herstellung der so wertvollen reinen Metalle eine Zeitlang eingestellt, so daß wir mit äußerster Sparsamkeit unser Material verwenden und z. B. teilweise bereits gezogene, aber nicht gut verwendbare Kristalldrähte wieder einschmelzen mußten. Dies Verfahren empfiehlt sich jedoch für so oxydierbare Metalle, wie Zn und Cd, nicht, denn es hat sich bei der Untersuchung des elektrischen Widerstandes in der Temperatur flüssigen Wasserstoffs herausgestellt, daß wieder eingeschmolzene Drähte nicht so reine Schmelzen lieferten, wie ganz frisches Material in einem frisch gereinigten Tiegel.

3. Dimensionen der Stäbchen. Der aus der Schmelze gezogene Kristalldraht hatte eine mehr oder weniger schwankende Dicke, der Querschnitt war nicht genau kreisförmig, sondern hatte meist eine annähernd elliptische Form. Die gleichmäßigsten Stücke wurden herausgesägt oder -gebrochen. So entstanden Stäbchen von einer Länge bis zu 20 cm, deren Durchmesser von Zentimeter zu Zentimeter in zwei bis vier Richtungen (unter 90^0 oder 45^0 geneigt) mit einer Schraubenlehre gemessen wurden. Wir suchten diese Richtungen so zu wählen, daß sie mit den mittleren Richtungen der Hauptträgheitsachsen der Querschnittsellipsen zusammenfielen.

Da dieselben Kristallstäbchen für verschiedene Messungen dienten, wobei verschiedene Meßlängen in Frage kamen, so mußten auch jedesmal neue Durchmessermittel gebildet werden, was für das Verständnis der später folgenden Tabellen zu beachten ist.

Bei der Handhabung der Stäbchen wurde stets große Sorgfalt darauf verwandt, dauernde Deformationen zu vermeiden.

4. Bestimmung des Winkels zwischen hexagonaler Achse und Stabachse. Da die von uns gemessenen physikalischen Eigenschaften im hexagonalen System rotatorische Symmetrie in bezug auf die

hexagonale Achse besitzen, genügte es, den Winkel φ zwischen der hexagonalen und Stab-Achse zu kennen. Eine weitere Festlegung der Gitterorientierung war nicht notwendig. Zur Bestimmung des Winkels φ dienten folgende Methoden: a) Messung des Winkels zwischen der natürlichen Bruch- oder Reißfläche des Zn-Kristalls und der Stabachse [1]) oder, da Cd-Kristalle längs natürlicher Kristallflächen weder brechen noch reißen, zwischen der durch leichte Biegung oder Pressung der Cd-Kristalle an der Oberfläche sichtbar gemachten Gleitspur der Basisflächen und der Stabachse. Diese Methode versagte für Cd-Kristallstäbchen nahe $\perp$ zur hexagonalen Achse. — b) Im letztgenannten Falle und bei einem spröden Zn-Kristall wurde die Orientierung von Herrn Mark im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie röntgenographisch ermittelt. Für diese freundliche Unterstützung sei auch an dieser Stelle unser herzlicher Dank zum Ausdruck gebracht. — c) Den wohl zuverlässigsten Wert von φ lieferte die Messung der linearen thermischen Ausdehnung α_φ der Kristalle und die Berechnung nach der Formel

$$\sin^2 \varphi = \frac{\alpha_\parallel - \alpha_\varphi}{\alpha_\parallel - \alpha_\perp},$$

nachdem einmal die für Zn und Cd sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur hexagonalen Achse $\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$, festgestellt waren [2]). Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie einen Mittelwert längs des Stabes ergibt. Eine einfache Dilatometereinrichtung [3]) lieferte sofort nach dem Ziehen des Kristalls in kurzer Zeit zunächst einen Näherungswert des Ausdehnungskoeffizienten, der später durch genaue Messungen sichergestellt wurde.

Durch Kombination der genannten drei Methoden glauben wir den Winkel φ auf wenige Grade sicher bestimmt zu haben.

5. Die elastischen Konstanten kreiszylindrischer Stäbe im hexagonalen System. Die Benennung der in der Elastizitätslehre gebräuchlichen Konstanten ist nicht einheitlich. Wie üblich wollen wir die für isotrope Körper gewöhnlich mit E bezeichnete Konstante „Dehnungsmodul" nennen, die entsprechende für die Drillung eines Kreiszylinders maßgebende Konstante T „Torsions- oder Drillungsmodul".

[1]) Vgl. Mark, Polanyi und Schmid, l. c. — Selbst bei spröden Zn-Kristallen ($\varphi = 90^0$) läßt sich an kurzen Stücken eine Spaltung längs der Basisfläche hervorbringen, wenn man den Kristall durch Abschrecken nach Erhitzung oder sehr starke Knickung brüchig macht.

[2]) E. Grüneisen u. E. Goens, l. c.

[3]) Ähnlich wie die früher von E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **33**, 45, 1910, beschriebene.

Ferner führen wir ein die reziproken Größen $1/E$ als „spezifische Dehnung“ und $1/T$ als „spezifische Drillung“ eines kreiszylindrischen Stabes. Beide Größen sind hier Funktionen des Winkels φ und hängen in einfacher Weise zusammen mit den von W. Voigt [1]) als Hauptelastizitätsmoduln bezeichneten fünf Konstanten des hexagonalen Systems s_{11}, s_{33}, s_{44}, s_{12}, s_{13}. Es ist nämlich für einen kreiszylindrischen Stab, dessen Achse mit der hexagonalen Achse den Winkel φ einschließt,

$$\frac{1}{E} = s_{11}\sin^4\varphi + s_{33}\cos^4\varphi + (2\,s_{13} + s_{44})\sin^2\varphi\cos^2\varphi, \qquad (1)$$

$$\frac{1}{T} = s_{44} + \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2}\,s_{44}\right]\sin^2\varphi + 2\,(s_{11} + s_{33} - 2\,s_{13} - s_{44})\sin^2\varphi\cos^2\varphi. \qquad (2)$$

„Haupt-Elastizitätskonstanten“ nennen wir mit W. Voigt die Größen c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{12} und c_{13}, die mit den Hauptmoduln durch die folgenden Gleichungen verknüpft sind:

$$\left.\begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= \frac{s_{33}}{s}, \quad & c_{11} - c_{12} &= \frac{1}{s_{11} - s_{12}}, \\ c_{13} &= -\frac{s_{13}}{s}, \quad & c_{33} &= \frac{s_{11} + s_{12}}{s}, \quad & c_{44} &= \frac{1}{s_{44}}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

wobei

$$s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2\,s_{13}^2.$$

6. Messung des Dehnungsmoduls. Die Kristallstäbchen waren zum Teil so weich, zum Teil so zerbrechlich, daß für die Messung des Dehnungsmoduls E die Methode der freien Transversalschwingungen [2]) als diejenige erschien, die die geringste Gefahr einer dauernden Deformation in sich barg. Auch kam es uns letzten Endes auf die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, also der adiabatischen Dehnungsmoduln an. Die Stäbchen wurden in der Mitte leicht geklemmt, so daß beim Anschlagen als tiefster Eigenton der zweite (n_2) zu hören war, daneben bei manchen Stäbchen noch der vierte (n_4) gut meßbar war. Die Tonhöhe ergab sich nach der Schwebungsmethode durch Vergleich mit dem Normaltonsender [3]) überreichlich genau. Die Klemmung der Stäbchen ließ sich am besten zwischen zwei straff gespannten am Stäbchen zusammengehaltenen Bindfäden bewerkstelligen. Das eine Ende des Stabes wurde mit leicht federndem Klöppel angeschlagen, das andere ragte in ein

[1]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1910.
[2]) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 14. Aufl., S. 224, 1923.
[3]) Grüneisen u. E. Merkel, ZS. f. Phys. **2**, 277, 1920.

Glasrohr hinein, von dem der Schall gleichzeitig mit dem durch ein Zweigrohr eingeführten Vergleichston zum Ohre gelangte. Da die Stäbchen keinen genau kreisförmigen Querschnitt hatten, so besaßen sie in zwei aufeinander senkrechten Achsialebenen, die durch die mittlere Lage der Hauptträgheitsachsen der Querschnittsfigur bestimmt sind, verschiedene Biegungsmomente. Die dementsprechend etwas verschiedenen beiden Schwingungszahlen wurden einzeln gemessen. Sie sind in Spalte 4 und 5 von Tab. 1 untereinandergestellt. In der gleichen Weise sind (Sp. 3) die Stabdicken d in zwei zueinander senkrechten Achsenschnitten angegeben, welche in den durch ein Sternchen (*) bezeichneten Fällen mit den Hauptschwingungsebenen zusammenfallen, während bei den anderen Stäben hierauf nicht geachtet worden ist. In den erstgenannten Fällen sollten die Schwingungszahlen im Verhältnis der zugehörigen Stabdicken stehen, sofern der Querschnitt als elliptisch angesehen werden kann. Denn die Formel [1])

$$n = \frac{1}{4}\,\frac{d}{l^2}\,\frac{m^2}{2\pi}\sqrt{\frac{E}{\varrho}}$$

(für n_2 ist $m = 7{,}853$, für n_4 ist $m = 14{,}137$; ϱ = Dichte, l = Länge) gilt auch für elliptischen Querschnitt, wenn man unter d die Stabdicke in der Hauptschwingungsebene versteht. Daß die Unterschiede der Schwingungszahlen im wesentlichen auf die Unterschiede der Dicken in den beiden Schwingungsebenen zurückzuführen sind, sieht man am deutlichsten daran, daß die für beide Ebenen berechneten E-Werte einander ziemlich nahekommen (vgl. z. B. Zn 60 in Tab. 1).

Die mangelnde Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus dem zweiten und vierten Eigenton, E_2 und E_4 (Tab. 1, Spalte 6 und 7), rührt wohl sicherlich von der Ungleichmäßigkeit der Stäbchenform her.

Außer den erwähnten Daten enthält die Tab. 1 noch die Winkel φ zwischen hexagonaler und Stabachse, die Stäbchenlänge l, den im Mittel aus E_2 und E_4 gebildeten Schlußwert von E und die spezifische Dehnung $1/E$.

7. Messung des Drillungsmoduls. Freie Drillungsschwingungen unserer Kristallstäbchen zu erzeugen, schien ausgeschlossen. Deshalb wählten wir die statische Meßmethode. Unsere Versuchsanordnung hatte große Ähnlichkeit mit der von W. Voigt im Lehrbuch der Kristallphysik [2]) beschriebenen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die Stäbchen außer durch ihr eigenes Gewicht nur durch das zum Zweck der

[1]) F. Kohlrausch, l. c., S. 224.
[2]) S. 732.

Tabelle 1. Elastische Messungen an Kristallstäben aus Zink und Cadmium (20° C).

Tabelle 1. Elastische Messungen an Kristallstäben aus Zink und Cadmium (20° C).

Stab	Dehnungsmodul (dynamisch)									Drillungsmodul (statisch)			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	φ	l cm	d cm	n_2 sec^{-1}	n_4 sec^{-1}	$E_2 \cdot 10^{-8}$ dyn/cm^2	$E_4 \cdot 10^{-8}$ dyn/cm^2	$E \cdot 10^{-8}$ dyn/cm^2	$1/E \cdot 10^{13}$ cm^2/dyn	l cm	d cm	$T \cdot 10^{-8}$ dyn/cm^2	$1/T \cdot 10^{13}$ cm^2/dyn
Zn 61	3,6[9]	19,4[5]	0,274 *) 0,264 *)	— 381,4	1282 1220	— 3 520	3520 3430	3 520	28,4	15,3[5]	0,270	3670	27,3
Zn 62	4,7	14,9[5]	0,293 *) 0,277 *)	715 672	— —	3 520 3 470	— —	3 490	28,6	11,3[8]	0,284	3700	27,1
Zn 57	22	—	—	—	—	—	—	—	—	10,3[3]	0,322	3430	29,2
Zn 60	23	19,8[5]	0,388 *) 0,348 *)	625 562	1972 1768	4 750 4 760	4500 4490	4 630	21,6	12,8	0,378	3220	31,1
Zn 58	30	19,8[5]	0,382 0,380	648 639	— 2100	5 260 5 170	— 5320	5 290	18,9	14,6[8]	0,379	3270	30,5
Zn 54	37	19,7[0]	0,243 *) 0,240 *)	476 462	1519 1476	6 840 6 600	6630 6420	6 620	15,1	14,8[5]	0,243	3180	31,5
Zn 49	48	20,0[3]	0,290 *) 0,276 *)	621 584	— —	8 720 8 510	— —	8 610	11,6[1]	11,7[9]	0,291	2830	35,3
Zn 45	56	19,7[7]	0,326 *) 0,312 *)	823 784	— —	11 460 11 340	— —	11 400	8,7[7]	15,0[4]	0,321	3090	32,3
Zn 40	81	22,2	0,273 0,266	562 542	— —	12 160 11 950	— —	12 060	8,3[0]	18,5	0,269	4550	22,0
Zn 56	81	18,9[8]	0,378 0,366	1095 1026	— —	12 830 12 010	— —	12 420	8,0[5]	13,8[7]	0,374	4640	21,6
Zn 19	88	19,8[9]	0,266 0,259	677 638	— —	11 910 11 190	— —	11 550	8,6[6]	13,7[2]	0,263	4700	21,3
Cd 54	0	—	—	—	—	—	—	—	—	8,4[9]	0,349	1850	54,0
Cd 46	10	13,28	0,340 *) 0,322 *)	888 805	— —	3 030 2 770	— —	2 900	34,4	—	—	—	—
Cd 51a	51	9,3[9]	0,405 *) 0,406 *)	2852 2738	— —	5 490 5 080	— —	5 280	18,9	5,9[9]	0,402	1910	52,5
Cd 51b	51	10,0[4]	0,377 *) 0,364 *)	2360 2221	— —	5 690 5 390	— —	5 540	18,1	7,1[7]	0,369	1950	51,3
Cd 48	67	14,9[4]	0,355 0,346	1106 1067	— —	6 910 6 760	— —	6 840	14,6	11,9[0]	0,350	2190	45,7
Cd 39	72	8,1[8]	0,315 *) 0,307 *)	3412 3325	— —	7 490 7 480	— —	7 490	13,4	6,5[4]	0,312	2380	42,0
Cd 47	84	21,0[3]	0,360 0,346	618 594	1966 1890	8 250 8 250	7940 7960	8 100	12,3	14,9[6]	0,354	2390	41,8

*) Maximaler oder minimaler Durchmesser.

Messung angebrachte Drillungsmoment beansprucht wurden, was bei der Weichheit und Zerbrechlichkeit einiger Stäbchen von Wichtigkeit war. Wir erreichten dies Ziel durch folgende Einrichtung (Fig. 1): Das eine

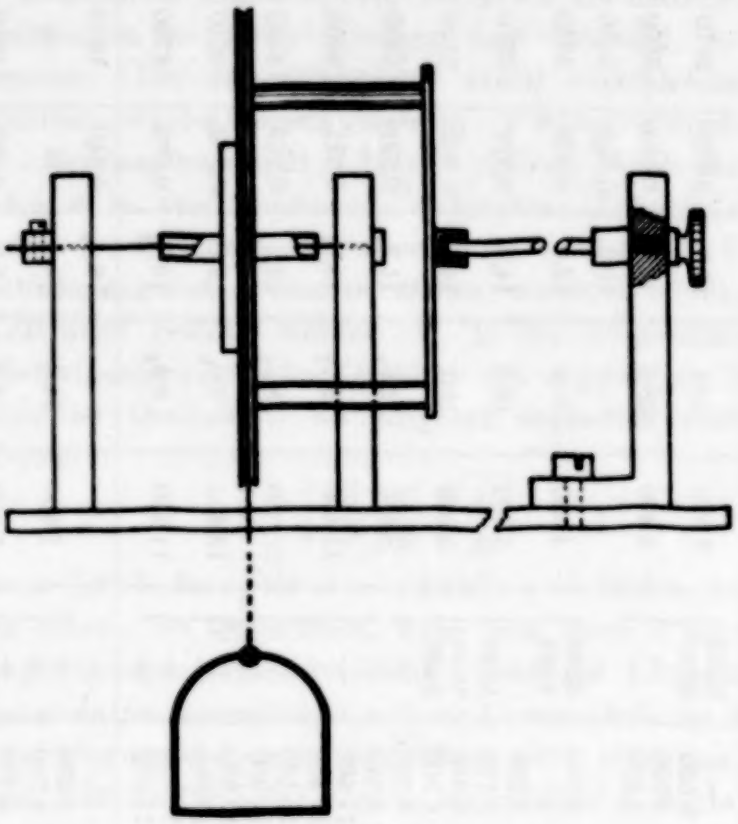


Fig. 1.

Ende des horizontalen Stäbchens war in einem Lagerbock befestigt, und zwar durch Einlöten in eine Messingbuchse am Ende einer Schraube, die durch Gegenmutter am Lagerbock festgestellt werden konnte. Das andere Ende war in die Vorrichtung eingelötet, die zur Ausübung des Drillungsmoments diente, das Stäbchen im übrigen aber nicht belastete. Ein Schnurrad von 10 cm Durchmesser aus Aluminium dreht sich äußerst leicht um eine in die Richtung der Stäbchenachse fallende Stahldrahtachse (0,5 mm Durchmesser), die zwischen zwei Böcken gespannt ist, und trägt einen Bügel aus Aluminium und Messing, in den im Durchstoßpunkt der Drahtachse das Stäbchen eingelötet ist. Über das Schnurrad läuft ein Faden, an dessen beiden Enden je eine leichte Wagschale hängt. Die ganze Drillungsvorrichtung ist so leicht und reibungslos drehbar, daß nach Auflegen eines Gewichts von 1 bis 10 g auf die eine oder andere Wagschale, die zwecks Umkehrung des Drillungssinns abwechselnd benutzt wurden, die neue Gleichgewichtslage des gedrillten Stäbchens unter raschen

Schwingungen angenommen wird. Infolgedessen haben wir von einem Einfluß der Lagerreibung nie etwas bemerkt. In zwei Spiegelchen, deren Fassungen durch Spitzenschräubchen an zwei Querschnitten des Stabes befestigt waren (in der Figur fortgelassen), konnte das Bild einer in 5 m Abstand befindlichen Skale mit zwei auf die Spiegel gerichteten Fernrohren beobachtet werden. Die Skalenbilder waren klar und völlig ruhig, ließen sich also auf wenigstens 0,1 mm genau ablesen. Die Belastungen waren so klein gewählt, daß die Elastizitätsgrenze innegehalten wurde. Bei den weichen Stäben war äußerste Vorsicht beim Auflegen der Gewichte geboten (Watteunterlage auf der Gewichtsschale), da jeder kleine Stoß bereits eine dauernde Deformation zur Folge hatte. Übrigens wurden nur die Entlastungsverschiebungen für die Berechnung des Drillungsmoduls verwertet. Über dessen Änderungen nach vorausgegangener dauernder Deformation soll später berichtet werden.

Die aus unseren Messungen sich ergebenden Drillungsmoduln mit den zugehörigen Werten l und d finden sich im rechten Abschnitt von Tab. 1. Die Drillungsmoduln sind unter der Annahme, daß die Kristalle Kreiszylinder seien, nach der gewöhnlichen Formel, die auch für isotrope zylindrische Stäbe gilt, berechnet. Wie wenig die genannte Annahme zutrifft, lehren die Zahlen der Spalte 3 in Tab. 1. Die mangelhafte Form der Stäbchen bildet also wieder eine beträchtliche Fehlerquelle in unseren Ergebnissen. Ob sie allerdings ausreicht, um die zum Teil recht großen Differenzen zwischen den beobachteten und im folgenden Abschnitt berechneten Drillungsmoduln zu erklären, halten wir für zweifelhaft. Vielleicht erfüllen doch auch unsere Kristalle in irgend einer Hinsicht nicht vollkommen die Forderungen der Theorie. Z. B. haben wir zwei Kristallstäbchen, Zn 60 und Zn 57, von gleicher Orientierung (φ = etwa 23°), deren Einheitlichkeit als Kristalle sowohl durch das Ausziehen zum Bande, wie durch das Aussehen der Reiß- oder Bruchflächen (Basisfläche) gesichert erscheint, die sich aber dadurch auffallend unterscheiden, daß der eine (Zn 60) sehr weich und biegsam, der andere leicht zerbrechlich ist. Der Drillungsmodul von Zn 57 ist fast 7 Proz. größer als der von Zn 60. Vielleicht hängt der Unterschied damit zusammen, daß Zn 57 sich bei der Widerstandsmessung in flüssigem Wasserstoff als nicht ganz so rein erwies wie Zn 60.

8. Berechnung der für das hexagonale System charakteristischen Konstanten. Unsere Messungen haben die Dehnungsmoduln E zwar adiabatisch, die Drillungsmoduln T aber isotherm geliefert. Da es uns auf die Berechnung der Schallgeschwindigkeiten ankommt,

müßten die isothermen auf adiabatische T umgerechnet werden. Für die Stäbchen $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse ist $T_{\text{adiab.}} = T_{\text{isoth.}}$, für die anderen jedoch nicht [1]). Da aber die fraglichen Unterschiede klein sind (Größenordnung 1 Proz.) und von den sonstigen Unsicherheiten zum Teil um ein Mehrfaches übertroffen werden, so haben wir von der Reduktion der isothermen T auf adiabatische abgesehen und behandeln die von uns beobachteten T als adiabatische.

Wenn wir in die Gleichungen (1) und (2) des Abschnitts 5 aus Tab. 1 die zusammengehörigen Wertepaare φ, E oder φ, T einsetzen, so haben wir weit mehr Bestimmungsgleichungen als unbekannte s_{pq}, deren es nur fünf gibt. Diese Haupt-Elastizitätsmoduln s_{11}, s_{33}, s_{44}, s_{12} und s_{13} haben wir nun so gewählt, daß die Kurven, welche gemäß Gleichung (1) und (2) die spezifische Dehnung $1/E$ und die spezifische Drillung $1/T$ als Funktion von φ graphisch darstellen (Fig. 2), sich den Beobachtungen

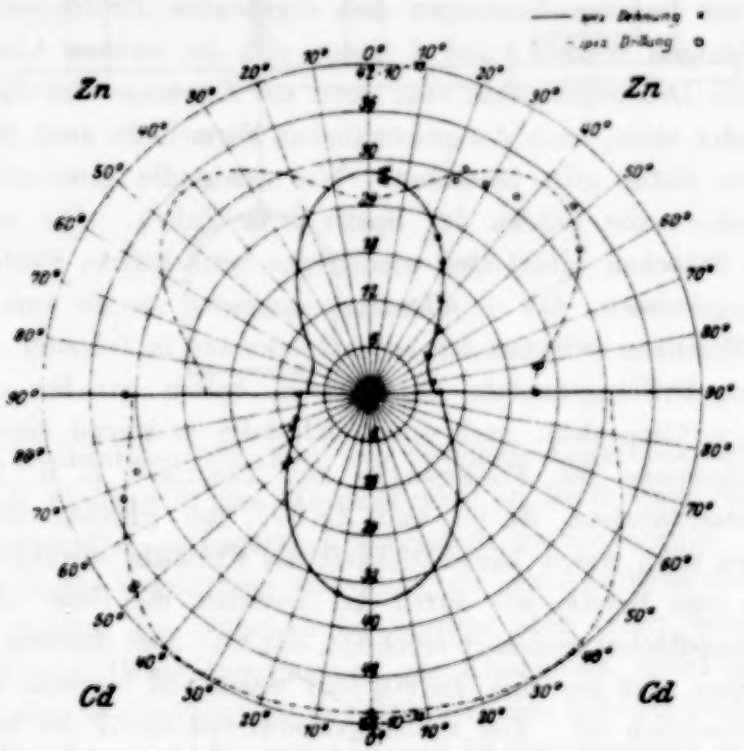


Fig. 2.

Schnitt der Dehnungs- und Drillungsflächen mit der Zeichnungsebene.

von $1/E$ (Kreuze) und $1/T$ (Kreise) möglichst gut anpassen [2]). Durch Rotation der Kurven um die hexagonale Achse ($\varphi = 0$) entstehen die Dehnungs- und Drillungsflächen. Sie haben folgende Bedeutung. Ein

[1]) W. Voigt, Kristallphysik, § 392.

[2]) In Fig. 2 ist Cd 47 mit 90° anstatt mit 84° eingetragen.

unter dem Winkel φ zu einer der Flächen gezogener Fahrstrahl mißt den reziproken Dehnungsmodul oder reziproken Drillungsmodul für einen kreiszylindrischen Stab, dessen Achse mit der hexagonalen Achse den Winkel φ einschließt. Die obere Hälfte der Figur bezieht sich auf Zn, die untere auf Cd. Beide hat man sich symmetrisch zur horizontalen Mittellinie ergänzt zu denken. Die Beobachtungspunkte haben wir für die Dehnungen und Drillungen nur in je einem Quadranten eingetragen.

Die ermittelten s-Werte finden sich in Tab. 2. In welchem Maße sie den Beobachtungen genügen, zeigt außer Fig. 2 auch Tab. 3, in der die beobachteten und berechneten E und T für unsere Stäbchen zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Die elastischen Konstanten von Zink und Cadmium bei 20° C.

$10^{-8}\times$	Zink dyn/cm²	Cadmium dyn/cm²	$10^{13}\times$	Zink cm²/dyn	Cadmium cm²/dyn
c_{11}	16 100	12 100	s_{11}	+ 8,0	+ 12,3
c_{33}	5 420	5 130	s_{33}	+ 28,2	+ 35,5
c_{44}	4 000	1 850	s_{44}	+ 25,0	+ 54,0
c_{12}	4 320	4 810	s_{12}	− 0,5	− 1,5
c_{13}	4 370	4 420	s_{13}	− 6,0$_5$	− 9,3

Tabelle 3. Prüfung der Formeln des hexagonalen Systems an den beobachteten Dehnungs- und Drillungsmoduln von Zink und Cadmium.

Stab	φ	$E.10^{-8}$		$T.10^{-8}$	
		beob. dyn/cm²	ber. dyn/cm²	beob. dyn/cm²	ber. dyn/cm²
Zn 61	3,6°	3 520	3 570	3670	3970
Zn 62	4,7	3 490	3 580	3700	3950
Zn 57	22	—	4 430	3430	3330
Zn 60	23	4 630	4 520	3220	3290
Zn 58	30	5 290	5 320	3270	3060
Zn 54	37	6 620	6 450	3180	2910
Zn 49	48	8 610	8 860	2830	2910
Zn 45	56	11 400	10 740	3090	3100
Zn 40	81	12 060	12 600	4550	4500
Zn 56	81	12 420	12 600	4640	4500
Zn 19	88	11 550	12 510	4700	4750
Cd 54	0	—	2 820	1850	1850
Cd 46	10	2 900	2 900	—	1840
Cd 51a . . .	51	5 280	5 400	1910	1920
Cd 51b . . .	51	5 540	5 400	1950	1920
Cd 48	67	6 840	7 020	2190	2170
Cd 39	72	7 490	7 437	2380	2260
Cd 47	84	8 100	8 050	2390	2430

Zn und Cd haben danach, besonders in der Dehnungsfähigkeit, eine außerordentlich starke elastische Anisotropie, die mit dem großen Achsenverhältnis dieser hexagonalen Metalle in Zusammenhang stehen dürfte [1]). Die Dehnungs- und Drillungskurven nehmen dementsprechend sehr merkwürdige Formen an — vgl. z. B. die Schnittpunkte der beiden Kurven beim Zn —, die im wesentlichen durch unsere Messungen festgestellt sein werden. Zur Erklärung der zum Teil großen Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung, die natürlich eine Nachprüfung wünschenswert erscheinen lassen, weisen wir nochmals ausdrücklich darauf hin, daß jeder Kreis und jedes Kreuz der Fig. 2 an einem anderen Kristallstäbchen beobachtet ist (vgl. vorigen Abschnitt am Ende), daß also außer dem Fehler des Durchmessers die Güte in der Struktur der einzelnen Kristalle und vielleicht auch die Reinheit des Materials einen Einfluß haben können.

Die starke elastische Anisotropie erklärt vollständig, warum bei früheren Untersuchungen polykristallinen Zinks und Cadmiums so außerordentlich schwankende Zahlen gefunden worden sind [2]). Gegossene Stäbe oder Platten aus Zn und Cd haben stets noch eine ausgesprochene Anisotropie. Ein auffallendes Beispiel hierfür bildet der Stab Zink II (rein), den Jaeger und Diesselhorst [3]) auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung untersucht haben. Er ergab [4]) einen Dehnungsmodul $E = 12800 \cdot 10^6$, übertrifft also noch um einige Prozent den höchsten am Kristallstäbchen Zn 56 von uns beobachteten Wert. Worauf das Überschreiten des jetzt von uns gefundenen Extremwertes beruht, können wir nicht angeben.

Aus den s_{pq} berechnen sich nach den Gleichungen (3) die fünf Haupt-Elastizitätskonstanten c_{pq}, deren Zahlenwerte ebenfalls in Tab. 2 angegeben sind. Wegen der Berechnung der Kompressibilität und des Verhältnisses von Querdehnung zu Längsdehnung sei auf unsere vorläufige Veröffentlichung [5]) verwiesen.

9. Schallgeschwindigkeiten. Wir führen ein ungestrichenes Koordinatensystem x, y, z ein, dessen z-Achse in die hexagonale Achse fällt, und ein gestrichenes x', y', z', dessen z'-Achse in die Fortpflanzungsrichtung der betrachteten Schallwelle fällt. Für die Richtungskosinus der

---

[1]) Vgl. hierzu P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **58**, 208, 1923.

[2]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **33**, 55, 1910.

[3]) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 269, 1900.

[4]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **22**, 839, 1907.

[5]) l. c.

z'-Achse gegen x, y, z wählen wir die Bezeichnung α, β, γ. Ferner sei u die Schallgeschwindigkeit, ϱ die Dichte. Zur Abkürzung setzen wir

$$\varrho u^2 = q,$$

dann folgt aus den Bewegungsgleichungen für jede Richtung im Kristall als Bestimmungsgleichung für u eine Gleichung dritten Grades nach q von der Form

$$q^3 + a q^2 + b q + c = 0, \tag{4}$$

deren drei reelle Wurzeln die longitudinale und die beiden transversalen Schallgeschwindigkeiten liefern.

Es läßt sich zeigen, daß im hexagonalen System für die Schallgeschwindigkeiten rotatorische Symmetrie in bezug auf die z-Achse besteht, daß also die Koeffizienten a, b, c nur von γ abhängen. Es genügt daher, die q nur etwa für die xz-Ebene auszurechnen, für welche gilt

$$\alpha^2 + \gamma^2 = 1; \quad \beta = 0.$$

Mit diesen Bedingungen folgt

$$\left.\begin{aligned} a &= -(c'_{33} + c'_{44} + c'_{55}), \\ b &= c'_{44}(c'_{33} + c'_{55}) + (c'_{33}c'_{55} - c'^2_{35}), \\ c &= -c'_{44}(c'_{33}c'_{55} - c'^2_{35}), \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} c'_{33} &= c_{44} + (c_{33} - c_{44})\gamma^2, \\ c'_{44} &= \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) + [c_{44} - \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12})]\gamma^2, \\ c'_{55} &= c_{11} - (c_{11} - c_{44})\gamma^2, \\ c'_{35} &= (c_{13} + c_{44})\gamma\sqrt{1 - \gamma^2} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

zu setzen ist. Diese Beziehungen ergeben sich durch Spezialisierung für das hexagonale System aus einer übersichtlichen Zusammenstellung der allgemeinen Gleichungen in einer Abhandlung von Försterling[1]).

Für die extremen Richtungen, $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse, lassen sich die Schallgeschwindigkeiten ohne Auflösung der kubischen Gleichung leicht angeben (Tab. 4).

Tabelle 4. Schallgeschwindigkeiten.

	γ	Longitudinalwelle	Transversalwelle	
			Elong. $\parallel$ Hauptschn.	Elong $\perp$ Hauptschn.
$\parallel$ zur hex. Achse .	1	$\sqrt{c_{33}/\varrho}$	$\sqrt{c_{44}/\varrho}$	$\sqrt{c_{44}/\varrho}$
$\perp$ „ „ „	0	$\sqrt{c_{11}/\varrho}$	$\sqrt{c_{44}/\varrho}$	$\sqrt{\tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12})/\varrho}$

[1]) K. Försterling, Ann. d. Phys. (4) **61**, 549, 1920.

Um auch für die zwischenliegenden Richtungen die Schallgeschwindigkeiten zu bekommen, haben wir für ausgewählte Neigungen gegen die hexagonale Achse (von 15 zu 15°) die kubische Gleichung (4) aufgelöst, indem wir zunächst in die Gleichungen (6) die Zahlenwerte für c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{12} und c_{13} einführten und dann die dadurch gewonnenen c'_{33}, c'_{44}, c'_{66}, c'_{35} in (5) einsetzten, wodurch die Koeffizienten der kubischen Gleichung (4) festgelegt waren. Das Ergebnis unserer Rechnungen enthält Tab. 5 und Fig. 3, in welcher die berechneten Punkte durch Kurven

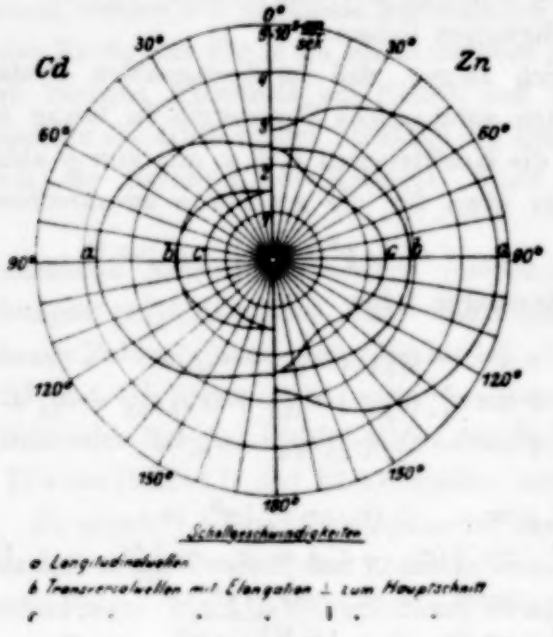


Fig. 3.

verbunden sind, so daß man ein vollständiges Bild über die Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Richtung im Kristall gewinnt. Die rechte Hälfte der Figur gilt wieder für Zn, die linke für Cd. Durch

Tabelle 5. Schallgeschwindigkeiten longitudinaler und transversaler Wellen bei 20° C.

φ	Zink			Cadmium		
	u_l cm/sec	u_t Elongation ∥ Hauptschnitt	u_t Elongation ⊥ Hauptschnitt	u_l cm/sec	u_t Elongation ∥ Hauptschnitt	u_t Elongation ⊥ Hauptschnitt
0°	276 300	237 400	237 400	244 200	146 700	146 700
15	317 500	203 900	241 700	257 300	142 900	151 100
30	371 400	179 500	251 000	286 900	137 900	163 100
45	416 700	184 400	263 900	320 000	138 000	178 400
60	449 900	207 100	276 100	348 800	141 400	192 300
75	469 500	228 500	284 900	367 900	145 200	201 700
90	476 200	237 400	288 000	375 100	146 700	206 000

Rotation der Kurven um die hexagonale Achse 0 bis 180° entstehen die sogenannten Wellenflächen.

Da man bisher, soviel uns bekannt ist, noch niemals die Schallgeschwindigkeiten in einem hexagonalen Kristall zur Darstellung gebracht hat, so scheint uns die vorstehende Berechnung schon an und für sich von Interesse zu sein. Ihr Hauptzweck war jedoch, die Unterlage für die Berechnung der charakteristischen Grenzfrequenzen nach Debye zu erlangen, von denen die Atomwärme, die thermische Ausdehnung und andere Eigenschaften abhängen. In dieser Richtung sollen die vorstehenden Zahlen in Teil II dieser Untersuchung verwertet werden.

Untersuchungen an Metallkristallen. II.

Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand von Zink und Cadmium[1]).

Von **E. Grüneisen** und **E. Goens** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Die in der voranstehenden Untersuchung ermittelten Schallgeschwindigkeiten werden benutzt, um den Verlauf der spezifischen Wärmen für Zn und Cd theoretisch zu berechnen. Ferner wird der spezifische Widerstand der Kristalle bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gemessen und eine theoretische Deutung der Abhängigkeit von der Temperatur versucht.

1. Einleitung. Spezifische Wärme und spezifischer elektrischer Widerstand eines einatomigen Metalls werden in tiefer Temperatur maßgebend beeinflußt durch die Frequenzen der Atomschwingungen, die den ganzen Spektralbereich von den langen akustischen Wellen bis herab zu Wellenlängen von der Größenordnung der Netzebenenabstände des Kristalls erfüllen. Während aber die Theorie der spezifischen Wärme einen ziemlich hohen Grad der Vollkommenheit erreicht zu haben scheint, indem sie nicht allein die Atomwärme in Abhängigkeit von den Atomfrequenzen, sondern auch diese in Abhängigkeit von den elastischen Konstanten des Kristalls zu berechnen lehrt, hat man auf dem Gebiet der metallischen Elektrizitätsleitung zwar mancherlei Vorstellungen entwickelt, um diese oder jene Gesetzmäßigkeit zu erklären, aber keine einigermaßen befriedigende Theorie. Wir befinden uns noch im Stadium des Herumtastens und müssen für jeden experimentellen Fingerzeig dankbar sein, der auf die Richtigkeit irgend einer speziellen Vorstellung des Leitungsvorgangs hinweist. Einen solchen Fingerzeig hofften wir durch die Untersuchung hexagonaler Metallkristalle, wie sie Zink und Cadmium liefern, zu gewinnen, weil der Unterschied der spezifischen Widerstände parallel und senkrecht zur Hauptachse in nahem Zusammenhang mit der verschiedenen Anordnung der Atome nach diesen Richtungen stehen wird, insbesondere also auch von der Frequenzverteilung nach den verschiedenen Richtungen im Kristall abhängen wird.

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Berlin der Deutschen Physik. Gesellschaft am 29. Februar 1924.

Unsere Aufgabe bestand also zunächst darin, aus den elastischen Konstanten der Zn- und Cd-Kristalle, über deren Messungen wir bereits berichtet haben[1]), mit Hilfe der Theorie der spezifischen Wärme diejenigen Frequenzen zu ermitteln, welche für den Energieinhalt des Kristalls charakteristisch sind, und dann zu versuchen, den Unterschied des spezifischen Widerstandes, und zwar besonders seiner Temperaturfunktion, parallel und senkrecht zur Achse des Kristalls aus den charakteristischen Frequenzen und ihrer räumlichen Verteilung zu erklären.

Spezifische Wärme.

2. Die Näherungsformeln von Debye und Born. In der Debyeschen Theorie der Atomwärme einatomiger, isotroper Körper[2]) wird der Verlauf der Atomwärme mit der Temperatur durch die Formel

$$C_v = 3RF(\Theta/T) \tag{1}$$

dargestellt, wo F die bekannte Debye-Funktion ist und die für den betreffenden Körper charakteristische Temperatur Θ sich aus der mittleren Schallgeschwindigkeit $\bar{u}$ des Körpers nach der Debyeschen Gleichung

$$\Theta = \frac{h}{k}\bar{u}\sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi v}} \tag{2}$$

berechnen lassen soll (v = Atomvolumen, N Loschmidtsche Zahl).

Die strengere Bornsche Formulierung der Theorie für Kristallgitter[3]) trennt die longitudinalen und transversalen elastischen Wellen und berücksichtigt die Änderung ihrer Geschwindigkeiten mit der Richtung im Kristall. Sie ergibt also nach Integration über den Raumwinkel Ω

$$C_v = R\sum_{j=1}^{3}\int F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right)\frac{d\Omega}{4\pi}, \tag{3}$$

übernimmt aber für Θ_j als erste Näherung die Debyesche Formel

$$\Theta_j = \frac{h}{k}u_j\sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi v}}, \tag{4}$$

wo j die Wellenart bezeichnet und Θ und u noch von der Richtung abhängen. Auf eine Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Wellen-

---

[1]) ZS. f. Phys. **26**, 235, 1924, im folgenden kurz mit I bezeichnet.

[2]) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **39**, 789, 1912; die Form der Funktion $F(\Theta/T)$ s. S. 797, Gleichung (10').

[3]) Zum Beispiel M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Leipzig, B. G. Teubner, 1923), S. 645 ff.; vgl. auch K. Försterling, Ann. d. Phys. (4) **61**, 549, 1920.

länge (elastische Dispersion) wird keine Rücksicht genommen. Der experimentelle Nachweis dafür, daß diese Formeln besser als die Debyeschen die Atomwärme eines beliebigen einatomigen Kristalls darstellen, fehlte bisher, aus dem einfachen Grunde, weil die elastischen Konstanten der einatomigen Kristalle unbekannt waren, und damit auch ihre Schallgeschwindigkeiten oder Θ als Funktionen der Richtung im Raume. Als wir nun auf die hexagonalen Kristalle Zn und Cd, deren elastische Konstanten und Schallgeschwindigkeiten wir bestimmt hatten, die Formeln (3) und (4) anwandten, ergab sich zu unserer großen Überraschung ein völliges Versagen der Formel (4), indem die nach (3) berechneten Atomwärmen viel zu niedrig lagen, die Θ_j also erheblich zu groß waren. Z. B. ergab sich bei $T = 80^0$ abs.

	C_p ber.	C_p beob.
Zn	2,8	4,1
Cd	4,1	5,0

Der Unterschied zwischen Rechnung und Beobachtung würde sich noch vergrößern, wenn wir die Änderung der elastischen Konstanten mit der Temperatur in Rechnung setzen würden.

3. Angenäherte Berücksichtigung der elastischen Dispersion. Die Ursache dieser Unstimmigkeit sehen wir in der Vernachlässigung der Dispersion bei Ableitung der Formel (4). Diese folgt aus dem allgemeinen von Born und v. Kármán für beliebige Gitter bewiesenen Satz, daß auf das Atomvolumen v

$$\frac{v}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\Omega$$

Eigenschwingungen einer Art von der Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ und mit einer Wellennormale im Raumwinkelelement $d\Omega$ entfallen [1]). Summiert man zunächst für jede Richtung über alle Wellenlängen zwischen $\lambda = \infty$ und dem vorläufig unbekannten unteren Grenzwert $\lambda = \lambda_g$, und alsdann über alle Richtungen, so folgt

$$N = \int d\Omega \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_g} \frac{v}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right), \qquad (5)$$

[1]) Vgl. hierzu auch E. Schrödinger, Phys. ZS. **20**, 420—428; 450—455; 474—480; 497—503; 523—526, 1919.

weil die Loschmidtsche Zahl N die Zahl der Schwingungen einer Art im Atomvolumen angibt. Wenn man nun unter Vernachlässigung der für kleine Wellenlängen sicher vorhandenen Dispersion

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{u} \tag{6}$$

einführt, wo ν die Schwingungszahl/sek bedeutet, so ergibt sich

$$N = \int d\Omega \frac{v}{3} \frac{\nu_g^3}{u^3}$$

und für die Grenzschwingungszahl des isotropen Körpers die Debyesche Formel

$$\nu_g = u \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi v}}.$$

Es ist nun ganz unberechtigt, bei dieser Ableitung für Kristallgitter die Schallgeschwindigkeit in irgend einer Richtung bis zu den kürzesten Wellenlängen hin konstant zu setzen. Es fragt sich nur, wie man die Dispersion berücksichtigen soll. Da ist es nun von Wert, daß Born und v. Kármán[1]) für einen speziellen Fall die strenge Beziehung zwischen ν und λ aufgefunden haben, nämlich für den Fall der longitudinalen Schwingungen einer äquidistanten Punktreihe, oder, was dasselbe ist[2]), für die Longitudinalwelle längs der Würfelkante eines einfachen kubischen Gitters. In diesem Falle lautet die Dispersionsgleichung

$$\nu = \nu_g \sin \frac{\pi b}{\lambda},$$

wo b der Abstand benachbarter Punkte oder die Kante des Elementarwürfels im Gitter bedeutet und ν_g die höchste Frequenz ist, die zur kürzesten Wellenlänge, deren Ausbildung im Gitter noch möglich ist,

$$\lambda_g = 2b$$

gehört. Wir können daher auch schreiben

$$\nu = \nu_g \sin \frac{\pi}{2} \frac{\lambda_g}{\lambda}. \tag{7}$$

Für $\lambda \sim \lambda_g$ ist

$$u \sim u_g = \nu_g \lambda_g,$$

für große λ

$$u \underset{\lambda=\infty}{=} \lim_{\lambda=\infty} \nu\lambda = \frac{\pi}{2} \nu_g \lambda_g = \frac{\pi}{2} u_g. \tag{8}$$

---

[1]) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912.
[2]) Vgl. E. Schrödinger, l. c.

Die Schallgeschwindigkeit nimmt für die kürzesten Wellen auf den Bruchteil $\frac{2}{\pi}$ ab.

Wir wollen nun versuchsweise die für obigen Spezialfall gültige Dispersionsgleichung (7) auch im Falle beliebiger Raumgitter und auf Transversalwellen anwenden, indem wir die aus (7) folgende Beziehung

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2}{\pi \lambda_g} \arcsin \frac{v}{v_g} = \frac{2}{\pi \lambda_g} \psi$$

in Gleichung (5) einführen. Dabei habe λ_g wieder die Bedeutung der kürzesten möglichen Wellenlänge in irgend einer Richtung. Unser Vorgehen ist voraussichtlich nicht streng richtig, gibt aber gewiß eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit, als die Vernachlässigung der Dispersion [Gleichung (6)]. Es folgt somit aus Gleichung (5)

$$N = \int d\Omega \int_0^{\pi/2} \left(\frac{2}{\pi \lambda_g}\right)^3 v \psi^2 d\psi$$

$$= \frac{v}{3} \int \frac{1}{\lambda_g^3} d\Omega.$$

Definieren wir eine mittlere Grenzwellenlänge $\bar{\lambda}_g$ durch die Gleichung

$$\frac{1}{\bar{\lambda}_g^3} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{\lambda_g^3} d\Omega,$$

so wird

$$N = \frac{4\pi v}{3 \bar{\lambda}_g^3}$$

$$\bar{\lambda}_g = \sqrt[3]{\frac{4\pi v}{3N}}. \tag{9}$$

Berechnen wir zunächst ohne Rücksicht auf die Änderung der λ_g mit der Richtung mittels des soeben gefundenen Mittelwertes $\bar{\lambda}_g$ die Grenzfrequenz aus Gleichung (8), so folgt

$$\nu_g = \frac{2}{\pi} u_\infty \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi v}}$$

und endlich

$$\Theta_j = \frac{2}{\pi} \frac{h}{k} u_j \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi v}}. \tag{10}$$

Die in gleicher Weise wie die u von der Richtung im Kristall abhängigen ν_g und Θ ergeben sich also im Verhältnis $2/\pi$ kleiner, als bei Vernachlässigung der Dispersion [Gleichung (4)].

Vergleichen wir dies Resultat mit dem Experiment. In Tabelle 1 sind die nach (10) berechneten Θ_j[1]) unter Fall A aufgeführt. Tabelle 2 gibt die mit diesen Θ_j nach Gleichung (3) berechneten Atomwärmen[2]) und Fig. 1 deren graphische Darstellung (Kurven *A*). Wie man sieht, geben diese Kurven nunmehr die Beobachtungen etwa bis zu $T = 80^0$ abs. wieder, unterscheiden sich übrigens bis zu dieser Temperatur kaum von der mit einem einzelnen empirischen Θ-Wert berechneten einfachen Debye-Funktion, wie sie früher von Nernst und Pollitzer angegeben ist (Tabelle 2 und Fig. 1). In tieferer Temperatur, wo die Entscheidung fallen würde, ob die einfache Debye-Funktion genügt oder die von uns gegebene Darstellung nach Born zutrifft, fehlt es leider noch an gesicherten Beobachtungen der spezifischen Wärme[3]). Eine Andeutung dafür, daß die Entscheidung zugunsten der Bornschen Theorie ausfallen wird, sehen wir im Verlauf der Atomwärme von Hg (Fig. 1), welches ebenso wie Zn und Cd hexagonal kristallisiert und bekanntlich in derselben Gruppe des periodischen Systems steht. Die Atomwärme von Hg ist bis zur Temperatur des flüssigen Heliums von Kamerlingh Onnes[4]) und Simon[5]) gemessen und unterscheidet sich in ihrem Verlauf von

---

[1]) Für u_j finden sich die Werte in I., Tabelle 5. Der Index „*l*" bezieht sich auf die Longitudinalwellen, der Index „*tr*" auf die Transversalwellen. Das zu „*tr*" hinzugefügte Zeichen $\perp$ oder $\parallel$ bedeutet, daß die Elongation $\perp$ oder $\parallel$ zum Hauptschnitt erfolgt, d. h. zu der Ebene, die durch die Fortpflanzungsrichtung der Welle und die Hauptachse des Kristalls bestimmt ist.

[2]) Der Mittelwert über die Einheitskugel [Gleichung (3)] kann für unsere Zwecke mit ausreichender Genauigkeit (von etwa $^1/_2$ Proz.) ersetzt werden durch eine Summe von 12 Gliedern. Bedeutet G die über die Einheitskugel zu mittelnde Funktion, welche nur vom Winkel φ gegen die hexagonale Achse abhängt und in bezug auf die Ebene $\varphi = 90^0$ symmetrisch ist, so ersetzen wir

$$\int G_\varphi \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^{\pi} G_\varphi \sin\varphi \, d\varphi = \int_0^{\pi/2} G_\varphi \sin\varphi \, d\varphi$$

durch den Mittelwert

$$\bar{G} = \frac{\pi}{2}\frac{1}{n}\left[\sum_{\lambda=1}^{n-1} G_\lambda \sin\varphi_\lambda + \frac{1}{2} G_n\right],$$

wenn n die Anzahl der untereinander gleichen Abschnitte des Integrationsgebietes 0 bis $\pi/2$ ist und G_λ den Wert von G am Ende des λten Abschnittes bedeutet.

[3]) Nach mündlicher Mitteilung des Herrn Nernst reichen seine Beobachtungen an Zink zur Entscheidung obiger Frage nicht aus; sie würden ebenso wie die Messung an Cadmium von Dewar darauf hindeuten, daß die Kurven *A* zu langsam abfallen.

[4]) H. Kamerlingh Onnes und G. Holst, Comm. Leiden, Nr. 142 c.

[5]) F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **107**, 279, 1924.

Tabelle 1.

Charakteristische Temperaturen Θ für Zink und Cadmium.

	Winkel gegen hex. Achse φ	Ohne Rücksicht auf Dispersion ber. nach Gl. (4)			Mit Berücksichtigung der Dispersion					
					ber. n. Gl. (10): Fall A			ber. n. Gl. (13): Fall B		
		Θ_l	$\Theta_{tr\perp}$	$\Theta_{tr\parallel}$	Θ_l	$\Theta_{tr\perp}$	$\Theta_{tr\parallel}$	Θ_l	$\Theta_{tr\perp}$	$\Theta_{tr\parallel}$
Zink	0^0	330	284	284	210	181	181	139	120	120
	15	379	289	244	241	184	155	165	125	106
	30	440	300	214	280	191	136	211	143	102
	45	498	315	220	317	201	140	272	173	121
	60	537	330	247	342	210	157	346	213	159
	75	561	340	273	357	216	174	415	252	202
	90	569	344	284	362	219	181	446	269	222
Cadmium	0^0	260	156	156	166	99,3	99,3	108	64,9	64,9
	15	273	161	152	174	102	96,8	118	69,4	65,6
	30	305	173	147	194	110	93,6	144	81,5	69,4
	45	340	190	147	216	121	93,6	185	104	80,2
	60	371	204	150	236	130	95,5	239	131	96,8
	75	391	214	154	249	136	98,0	291	159	115
	90	399	219	156	254	139	99,3	314	173	123

Tabelle 2. Atomwärmen.

	Absolute Temperatur T	Einzelne Debye-Funktion; Θ empirisch			berechnet nach Gl. (3)	
					Θ n. Tab. 1, Fall A	Θ n. Tab. 1, Fall B
		C_v	C_p/C_v	C_p	C_p	C_p
Zink	10^0	0,036	—	0,036	0,064	0,092
	20	0,304	—	0,304	0,47	0,592
	30	$0{,}91_2$	$1{,}001_3$	$0{,}91_5$	1,20	1,40
	40	$1{,}72_8$	$1{,}002_4$	1,73	1,98	2,10
	60	$3{,}14_6$	$1{,}005_8$	3,16	3,26	3,30
	80	$4{,}06_9$	$1{,}009_5$	4,11	4,12	4,09
	120	$4{,}98_7$	1,017	5,07	5,02	4,99
	200	$5{,}58_3$	1,033	5,77	5,72	5,70
	273,2	$5{,}75_5$	1,046	6,02	5,99	5,97
	373,2	$5{,}84_5$	1,067	6,24	6,22	6,21
Cadmium	10^0	$0{,}11_9$	—	$0{,}11_9$	0,26	0,347
	20	$0{,}87_6$	$1{,}001_0$	$0{,}87_7$	1,38	1,51
	30	$2{,}05_6$	$1{,}002_5$	2,06	2,52	2,61
	40	$3{,}08_6$	$1{,}004_4$	3,10	3,38	3,42
	60	$4{,}33_7$	$1{,}008_6$	4,37	4,45	4,44
	80	$4{,}96_3$	$1{,}012_8$	5,03	5,03	5,00
	120	$5{,}48_1$	1,021	5,60	5,59	5,55
	200	$5{,}77_9$	1,038	6,00	5,98	5,97
	273,2	$5{,}86_3$	1,053	6,18	6,16	6,15
	373,2	$5{,}90_4$	1,077	6,36	6,35	6,34

einer einfachen Debye-Funktion in ganz analoger Weise wie unsere Kurven *A* für Zn und Cd von den entsprechenden einfachen Debye-Funktionen.

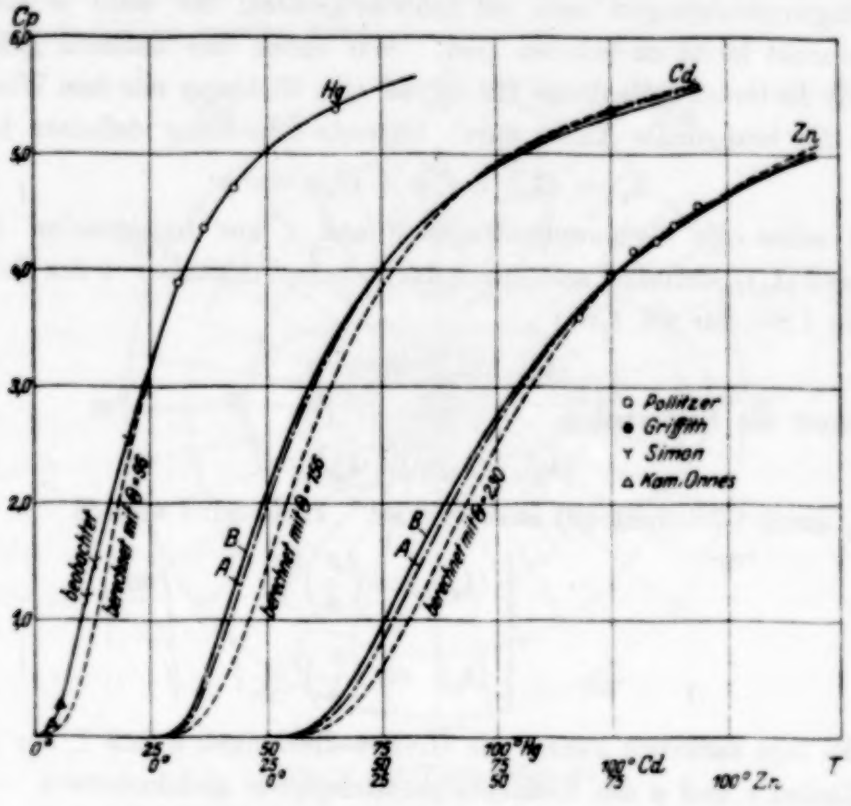


Fig. 1. Atomwärme als Funktion der absoluten Temperatur.

— — — — Einfache Debye-Funktion.
—·—·— *A*, nach Born, Θ nach Tab. 1, Fall A.
———— *B*, „ „ Θ „ „ 1, „ B.

4. Änderung der Grenzwellenlänge mit der Richtung im Kristall. Wir hatten oben auf die Änderung der Grenzwellenlänge mit der Richtung im Kristall keine Rücksicht genommen, so daß die Θ_j den Schallgeschwindigkeiten u_j direkt proportional blieben. Nun sind beim Zn und Cd, wie die Röntgenanalyse lehrt, die Netzebenenabstände $\parallel$ und $\perp$ zur Achse recht verschieden, was sich auch in dem ungewöhnlich großen Achsenverhältnis 1,86 bis 1,89 ausprägt. Demgemäß müssen unseres Erachtens auch die λ_g in ähnlichem Verhältnis verschieden sein. Das bewirkt, daß gemäß der Gleichung $\nu_g = u_g/\lambda_g$ die Grenzfrequenzen oder Θ mit der Richtung im Kristall sich noch erheblich stärker ändern als die u_g. Denn die Richtung kleiner Schallgeschwindigkeit ist zugleich diejenige großen Netzebenenabstandes.

Wenn man sich überlegt, wie man diesem Einfluß der verschiedenen Netzebenenabstände Rechnung tragen könne, so stößt man für die mittleren Schwingungsrichtungen bald auf Schwierigkeiten, die wohl in strenger Weise nicht leicht zu beheben sind. Wir haben uns dadurch geholfen, daß wir die Grenzwellenlänge für irgend eine Richtung mit dem Winkel φ gegen die hexagonale Achse durch folgende Gleichung definiert haben:

$$\lambda_g = (\lambda_g)_{\parallel} \cos^2\varphi + (\lambda_g)_{\perp} \sin^2\varphi. \tag{11a}$$

Dabei sollen die Grenzwellenlängen $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse, $(\lambda_g)_{\parallel}$ und $(\lambda_g)_{\perp}$, definiert sein durch das Achsenverhältnis $c:a$ des Kristalls (für Zn 1,86; für Cd 1,89)

$$(\lambda_g)_{\parallel} : (\lambda_g)_{\perp} = c : a \tag{11b}$$

und durch die Festsetzung

$$(\lambda_g)_{\parallel} \cdot (\lambda_g)_{\perp}^2 = \bar{\lambda}_g^3, \tag{11c}$$

wo $\bar{\lambda}_g$ durch Gleichung (9) bestimmt ist. Dann wird einfach

$$\left\{ \begin{array}{l} (\lambda_g)_{\parallel} = \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{2}{3}} \bar{\lambda}_g \\ (\lambda_g)_{\perp} = \left(\frac{a}{c}\right)^{\frac{1}{3}} \bar{\lambda}_g. \end{array} \right. \tag{12}$$

Es läge natürlich näher, die Grenzwellenlängen $\parallel$ und $\perp$ zur Achse den Kanten c und a des Elementarparallelepipeds gleichzusetzen — wodurch sie im Verhältnis 1,22 kleiner würden als nach (12) —, anstatt die Proportion (11b) durch die willkürliche Annahme (11c) zu ergänzen. Doch wird diese durch den Erfolg gerechtfertigt. Denn wenn man nun gemäß Gleichung (8)

$$\Theta_j = \frac{2}{\pi} \frac{h}{k} u_j \frac{1}{\lambda_g} \tag{13}$$

setzt, wobei man für jede Richtung λ_g aus den Gleichungen (11a) und (12) entnimmt, so erhält man ein System der Θ_j, welches in Tabelle 1 unter Fall B und in Fig. 2 [1]) dargestellt ist, und welches, in die Gleichung (3) eingesetzt, die Atomwärme in richtiger Größenordnung liefert, soweit gesicherte Beobachtungen vorliegen (vgl. Fig. 1, die Kurven B), während die Annahme

$$(\lambda_g)_{\parallel} = c, \quad (\lambda_g)_{\perp} = a$$

für $T = 80^0$ abs. für Zn ergibt

$$C_{p\,\text{ber.}} = 3{,}6 \quad \text{statt} \quad C_{p\,\text{beob.}} = 4{,}1.$$

[1]) Vgl. die entsprechende Darstellung der Schallgeschwindigkeiten in I, Fig. 3.

Der Unterschied zwischen den Kurven *A* und *B* ohne und mit Berücksichtigung der variablen Grenzwellenlängen ist nur gering, aber doch so groß, daß durch Messungen in sehr tiefer Temperatur zwischen beiden Fällen entschieden werden kann.

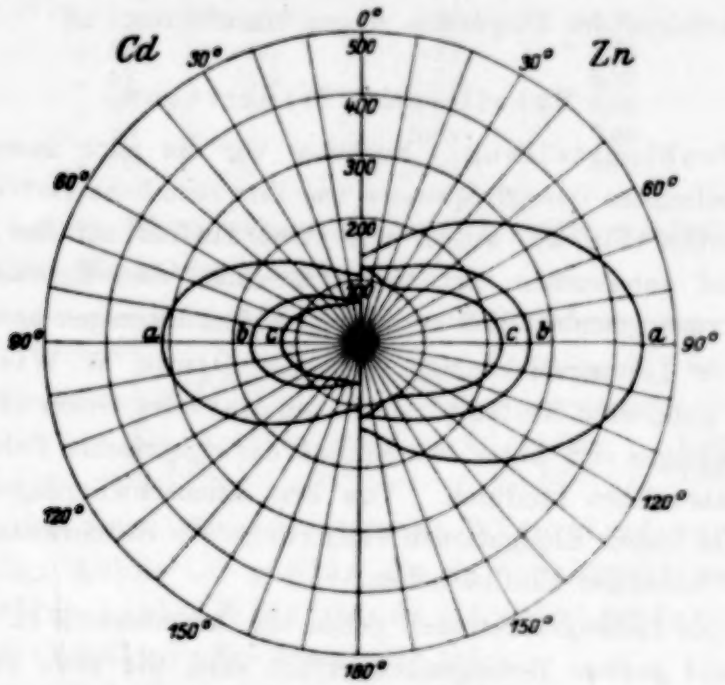


Fig. 2. Θ-Werte (Fall B).

a Longitudinalwellen.
b Transversalwellen mit Elongation $\perp$ zum Hauptschnitt.
c " " " $\parallel$ " "

Auf zwei Punkte sei noch hingewiesen:

Erstens haben wir zu der Berechnung der Θ und C_v die Schallgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur benutzt, wodurch die C_v in tiefer Temperatur etwas zu groß gefunden werden. Der Einfluß der Temperatur auf die Schallgeschwindigkeit in Metall-Einkristallen ist aber geringer als in polykristallinen Metallen, wie bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden soll [1]). — Zweitens muß man sich wundern, daß für reguläre, polykristalline, als isotrop behandelte Metalle die Berechnung der Θ aus den elastischen Konstanten nach der Debyeschen Formel zu guten Erfolgen führt, wie Debye bereits in seiner ersten Arbeit [2]) über diesen Gegenstand mitteilte. Um diesen Punkt aufzuklären, bedarf es noch der Messung von elastischen Konstanten regulärer einatomiger Kristalle.

[1]) Vgl. auch Tätigkeitsber. d. P. T. R., ZS. f. Instr. **44**, 83, 1924.
[2]) P. Debye, l. c.

Bis deren Ergebnis vorliegt und zur Berechnung der C_v angewandt ist, möchten wir der Größe des Faktors $\frac{2}{\pi}$ keine allgemeinere Bedeutung zuschreiben, sondern nur die Notwendigkeit betonen, einen derartigen Reduktionsfaktor der Dispersion wegen einzuführen.

Spezifischer Widerstand.

5. Problemstellung: Nachdem wir die nach unserer Meinung wahrscheinlichsten Grenzfrequenzen und ihre räumliche Verteilung kennen gelernt haben (Fig. 2), wollen wir ihren Einfluß auf den spezifischen Widerstand untersuchen, um, wenn möglich, eine Entscheidung über folgende zwei grundsätzlich verschiedene Anschauungen herbeizuführen:

I. Die Leitungselektronen (Riecke, Drude, W. Wien) oder die aus ihnen gebildeten Ketten (J. J. Thomson) oder Gitter (F. A. Lindemann) zwängen sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zwischen den Atombereichen hindurch. Von den Atomschwingungen sollen besonders die, deren Elongationen senkrecht zur Stromrichtung erfolgen, auf den Widerstand Einfluß haben.

II. Die Leitungselektronen gehen von Atombereich zu Atombereich über, sobald gewisse Bedingungen erfüllt sind, die etwa den Übergang von einer Quantenbahn zur anderen ermöglichen (Benedicks, Bridgman, insbesondere Haber). Dieser Übergang soll besonders durch solche Atomschwingungen gestört werden, deren Elongationen in die Stromrichtung fallen.

6. Das Verhältnis der Widerstände $\parallel$ und $\perp$ zur Achse bei gewöhnlicher Temperatur. Nach der Theorie[1]) wird man für einen hexagonalen Kristall im allgemeinen $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse verschiedene spezifische Widerstände $\sigma_\parallel$ und $\sigma_\perp$ finden, aus denen sich für einen beliebigen Winkel φ zur Achse der spezifische Widerstand berechnet aus

$$\sigma_\varphi = \sigma_\parallel \cos^2 \varphi + \sigma_\perp \sin^2 \varphi.$$

Das Experiment ist hiermit in Übereinstimmung, wie folgende Tabelle 3 zeigt, in der für eine Reihe von Stäbchen aus reinem Zn mit verschiedener Orientierung φ gegen die hexagonale Achse die beobachteten und nach obiger Formel berechneten spezifischen Widerstände verglichen sind. Die Extremwerte $\sigma_\parallel$ und $\sigma_\perp$ wurden passend gewählt. In Anbetracht dessen, daß die Querschnittsbestimmung der Stäbchen oft unsicher ist,

[1]) W. Voigt, Kristallphysik.

Tabelle 3. Änderung des spez. Widerstands σ mit dem Winkel φ gegen die hex. Achse. Zink (20° C).

	φ	σ_φ ber.	σ_φ beob.
Zn 61	3,6°	6,32	6,33
„ 62	4,7	6,32	6,24
„ 57	21,9	6,25	6,27
„ 45	56	5,99	5,94
„ 40	81	5,85	5,88
„ 56	81	5,85	5,85

kann eine bessere Übereinstimmung nicht erwartet werden. Für die Temperatur des Eispunktes bekommen wir

	$\sigma_\parallel$ [Ω cm]	$\sigma_\perp$ [Ω cm]	$\sigma_\parallel/\sigma_\perp$	c/a
Zn	$5{,}83 \cdot 10^{-6}$	$5{,}39 \cdot 10^{-6}$	$1{,}08_2$	1,86
Cd	7,79	6,54	$1{,}19_1$	1,89

und damit den Satz: Der spezifische Widerstand parallel zur hexagonalen Achse ist größer als der senkrecht zur Achse. Das Verhältnis beider Widerstände ist um so größer, je größer das Achsenverhältnis des Kristalls ist.

Der erste Teil dieses Satzes gilt, wie bekannt, in analoger Weise auch für Wismut[1]) ($\sigma_\parallel/\sigma_\perp = 1{,}36$) und Graphit[2]) ($\sigma_\parallel/\sigma_\perp = 100$), scheint also allgemeinere Bedeutung zu haben. Nun wird der Unterschied der Widerstände $\parallel$ und $\perp$ zur Achse voraussichtlich bedingt sein durch den Unterschied der Atomabstände, -frequenzen und -amplituden in beiden Richtungen. Und zwar sind $\parallel$ zur Achse bei Zn und Cd die Abstände etwas größer, die Grenzfrequenzen erheblich kleiner, daher auch die Amplituden erheblich größer als $\perp$ zur Achse.

Was den Einfluß der Amplitude anbetrifft, so können wir aus dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes der Metalle wohl mit Sicherheit entnehmen, daß mit wachsender Amplitude der Widerstand zunimmt. In welchem Sinne und wie stark die Vergrößerung der Atomabstände wirkt, ist nicht zu entscheiden; denn bei isothermer Volumänderung ändern sich gleichzeitig Frequenz und Amplitude viel stärker als der

[1]) G. Borelius und A. E. Lindh, Ann. d. Phys. (4) **51**, 607, 1916; diese Autoren finden, daß ein wesentlicher Teil von $\sigma_\parallel - \sigma_\perp$ sich bei Bi mit der Temperatur kaum ändert, dagegen durch Pressung senkrecht zu den Spaltebenen perändert wird. Es ist daher fraglich, wie groß $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ für Bi in Wirklichkeit ist.

[2]) G. E. Washburn, Ann. d. Phys. **48**, 236, 1914.

Atomabstand[1]). Auch über den Gesamteinfluß der Frequenz läßt sich bisher experimentell nichts aussagen[2]). Diese Unsicherheit hat zur Folge, daß wir aus den Zahlen der obigen Tabelle eine sichere Entscheidung zwischen den Hypothesen I und II nicht fällen können. Im ganzen dürften aber die Schwierigkeiten für die Hypothese II geringer sein.

Vom Standpunkt der Hypothese I nämlich könnte man zwar den kleineren Widerstand $\perp$ zur Achse mit der größeren Durchsichtigkeit[3]) des Kristallmodells infolge der größeren Abstände $\parallel$ zur Achse in Zusammenhang bringen, dagegen bereiten die größeren Amplituden $\parallel$ zur Achse dieser Hypothese Schwierigkeiten, da sie $\sigma_\perp$ vergrößern müssen.

Vom Standpunkt der Hypothese II dürfte der kleinere Widerstand $\perp$ zur Achse sowohl mit den kleineren Atomabständen wie auch mit den kleineren Amplituden und den höheren Frequenzen in dieser Richtung im Einklang stehen.

7. Änderung des Widerstandes mit der Temperatur. Der durch Fremdstoffe bewirkte Zusatzwiderstand fälscht, mit abnehmender Temperatur in zunehmendem Maße, den spez. Widerstand des reinen Metalles. Darunter leidet natürlich auch die Bestimmung des Verhältnisses $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ in tiefer Temperatur, zumal, da es uns nicht möglich war, die Kristalle so dick herzustellen, daß am gleichen Stück der Widerstand $\parallel$ und $\perp$ zur Achse gemessen werden konnte. Wir haben uns jedoch große Mühe gegeben, eine größere Reihe Stäbchen verschiedener Orientierung aus identischem und sehr reinem Material zu erzeugen. Als am reinsten erwies sich das von Herrn Mylius uns freundlichst zur Verfügung gestellte Metall[4]), doch waren die Proben aus dem übrigen Zn- und Cd-Kahlbaum von jenem nicht sehr verschieden. Wie in Zimmertemperatur, so ordneten sich auch in der Temperatur der flüssigen Luft, wo der Einfluß der Verunreinigungen noch wenig merklich war, die spezifischen Widerstände entsprechend der Orientierung der Stäbchen in eine Reihe ein, aus der wir den Widerstand der Extremrichtungen für $\varphi = 0$ und $\varphi = 90^0$ entnehmen konnten. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, der dank den Bemühungen des Herrn Meissner der Reichsanstalt jetzt in reichlicher Menge zur Verfügung steht, haben wir vorwiegend diejenigen Stäbchen gemessen, welche einerseits mit ihren Achsen nahe

---

[1]) E. Grüneisen, Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 430, 1911.

[2]) Vgl. hierzu jedoch die neuerdings erschienene Studie von F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924.

[3]) Die man an einem Modell leicht erkennt.

[4]) Vgl. hierzu I, 2.

in die Extremrichtungen fallen, andererseits als am reinsten gelten können. Es sind das Zn 67, Zn 68, Zn 60, Cd 49, Cd 53 und Cd 54. Bei diesen Stäbchen dürften die durch Fremdstoffe bewirkten Zusatzwiderstände im Gebiete von 20° abs. keinen beträchtlichen Bruchteil des Gesamtwiderstandes ausmachen. Auf dieser Voraussetzung basieren die folgenden Schlüsse.

Die Tabellen 4 bis 6 mögen zunächst den experimentellen Befund wiedergeben. Dabei empfiehlt es sich, in üblicher Weise die Widerstände σ bei irgend einer Temperatur auf den beim Eispunkt σ_0 zu beziehen. Demgemäß geben die Tabellen 4 und 5 das Verhältnis $r = \sigma/\sigma_0$, umgerechnet auf die extremen Richtungen $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse [1]), und Tabelle 6 $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$. Um auch die Messungen an den weniger reinen Stäbchen Zn 14, Zn 40, Zn 62 und Cd 47 mit verwerten zu können, haben wir deren beobachtete Widerstandsverhältnisse r' unter der An-

Tabelle 4. Widerstandsverhältnis σ/σ_0 für Zink.

Abs. Temp.	Senkrecht zur hex. Achse					Parallel zur hex. Achse			Poly-krist. beob.[2])
	beobachtet				berechn. nach Gl. (16)	beobachtet		berechn. nach Gl. (16)	
T	Zn 14 $\varphi = 90^0$	Zn 40 $\varphi = 81^0$	Zn 67 $\varphi = 84{,}5$	Zn 68 $\varphi = 86{,}3$		Zn 60 $\varphi = 23^0$	Zn 62 $\varphi = 4{,}7^0$		
573,2°	—	—	—	—	*2,292*	—	—	*2,338*	2,341
473,2	—	—	—	—	*1,844*	—	—	*1,864*	1,856
373,2	—	1,418	1,418	1,417	*1,415*	$1{,}424_5$	1,423	*1,420*	1,415
195	—	$0{,}683_5$	—	0,684	*0,680*	—	0,681	*$0{,}683_5$*	0,686
130	—	0,409	—	0,409	*0,413*	—	0,418	*0,424*	—
89,7	—	—	—	0,246	*0,244*	—	0,260	*0,261*	—
84,6	—	0,221	—	—	*0,223*	—	—	—	—
84,0	—	—	—	—	—	$0{,}234_5$	$0{,}236_5$	*0,238*	—
82,0	—	0,210	0,211	0,211	*0,212*	0,227	0,227	*0,229*	0,223
81,3	—	—	0,207	0,207	*0,209*	0,224	—	*0,227*	—
78,9	$0{,}196_5$	—	—	—	*0,199*	—	—	—	—
78,6	—	—	—	—	—	—	0,215	*$0{,}215_5$*	—
$20{,}4_5$	$0{,}0075_0$	$0{,}0074_7$	—	—	*$0{,}0073_9$*	—	—	—	—
$20{,}3_7$	—	—	$0{,}0074_1$	$0{,}0074_1$	*$0{,}0072_9$*	$0{,}0075_8$	$0{,}0075_7$	*$0{,}0075_9$*	$0{,}0103_5$
$\zeta =$	$0{,}0004_2$	$0{,}0013_2$	0	0	—	0	$0{,}0017_5$	—	—

[1]) Die Umrechnung erfolgt für $\varphi \sim 0^0$ nach der Formel $r_\parallel = r_\varphi + 1/\beta\,(r_\varphi - r_\perp)$, für $\varphi \sim 90^0$ nach der Formel $r_\perp = r_\varphi + \beta\,(r_\varphi - r_\parallel)$, wo in den Klammerausdrücken Näherungswerte von $r_\perp$ und $r_\parallel$ ausreichen und $\beta = \mathrm{cotg}^2\varphi \cdot (\sigma_\parallel/\sigma_\perp)_{T=273{,}2}$. Die Dimensionsänderungen infolge thermischer Ausdehnung sind bei der Bildung von σ/σ_0 nicht berücksichtigt. Sie bedingen bei $T = 20^0$ Korrektionen von der Größenordnung 1 Proz.

[2]) L. Holborn, z. T. noch nicht veröffentlicht.

Tabelle 5. Widerstandsverhältnis σ/σ_0 für Cadmium.

Abs. Temp. T	Senkrecht zur hex. Achse: beobachtet Cd 47 $\varphi = 84^0$	Senkrecht zur hex. Achse: beobachtet Cd 49 $\varphi = 84^0$	Senkrecht zur hex. Achse: berechn. nach Gl. (16)	Parallel zur hex. Achse: beobachtet Cd 53 $\varphi = 14^0$	Parallel zur hex. Achse: beobachtet Cd 54 $\varphi = 0^0$	Parallel zur hex. Achse: berechn. nach Gl. (16)	Polykrist. beob.[1]
473,2°	—	—	*1,889*	—	—	*1,883*	1,886
373,2	1,426	1,427	*1,425*	1,422	1,423	*1,422*	1,424
195	—	0,693	*0,688*	—	0,694	*0,691*	0,692
130	—	0,435	*0,436*	—	0,439	*0,443*	—
89,7	0,283	0,283	*0,279*	0,291	—	*0,290*	—
88,3	—	—	—	—	0,282	$0,284_5$	—
85,0	—	0,262	*0,261*	0,270	—	*0,272*	—
84,2	0,260	—	*0,258*	—	—	—	—
83,3	0,256	—	*0,254*	—	—	—	—
83,0	—	—	—	—	0,263	*0,264*	—
82,0	—	0,250	*0,249*	—	0,258	*0,260*	0,256
$20,4_3$	—	0,0187	*0,0188*	—	$0,0220_4$	*0,0225*	0,0214
$20,3_8$	0,0186	—	*0,0187*	$0,0220_7$	—	*0,0223*	—
$\zeta =$	0,0005	0	—	0	0	—	—

Tabelle 6. $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ (beobachtet).

Abs. Temp. T	373,2°	273,2°	195°	130°	82°	20,4°
Zink	$1,08_6$	$1,08_2$	$1,07_8$	$1,10_7$	$1,17_0$	$1,10_8$
Cadmium	$1,18_9$	$1,19_1$	$1,19_4$	$1,20_0$	$1,23_0$	$1,40_6$

nahme der Regel vom konstanten Zusatzwiderstand auf den Reinheitsgrad der vorgenannten Stäbe nach der Formel

$$r = \frac{r' - \zeta}{1 - \zeta}$$

umgerechnet. Die hierzu nötigen Zusatzwiderstände ζ, die noch nicht 2 Prom. des Widerstandes beim Eispunkt erreichen, sind am Schlusse der Tabellen 4 und 5 angegeben. Sämtliche Zahlen σ/σ_0 dieser Tabellen beziehen sich also auf Kristallstäbe gleichen, hohen Reinheitsgrades und extremer Orientierung $\varphi = 90^0$ oder 0^0.

Zur graphischen Darstellung der Beobachtungen eignen sich am besten die Verhältnisse σ/T und $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$. Demgemäß gibt Fig. 3 eine Übersicht über den Verlauf des Verhältnisses

$$\varrho = \frac{\sigma\, T_0}{\sigma_0\, T},$$

[1] L. Holborn, z. T. noch nicht veröffentlicht.

Fig. 4 den wahrscheinlichen Verlauf von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, dem die als Kreise eingetragenen Beobachtungen der Tabelle 6 sich gut anpassen. Weiter unten wird gezeigt werden, wie die Kurven zwischen den verhältnismäßig wenigen Beobachtungspunkten interpoliert sind.

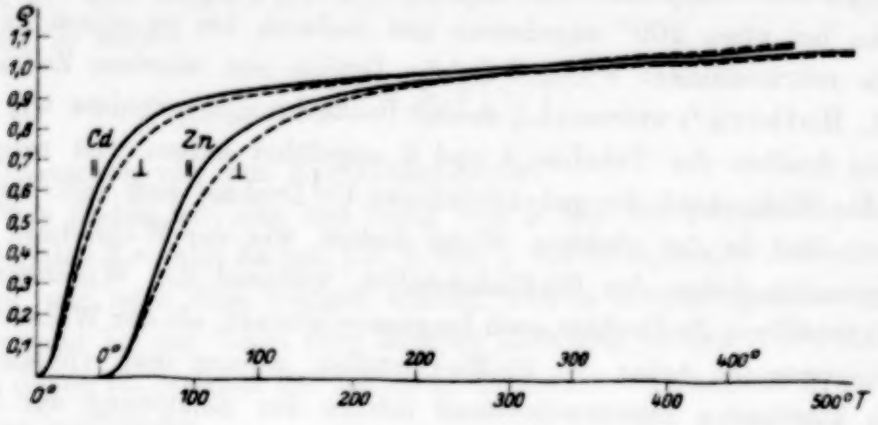


Fig. 3.

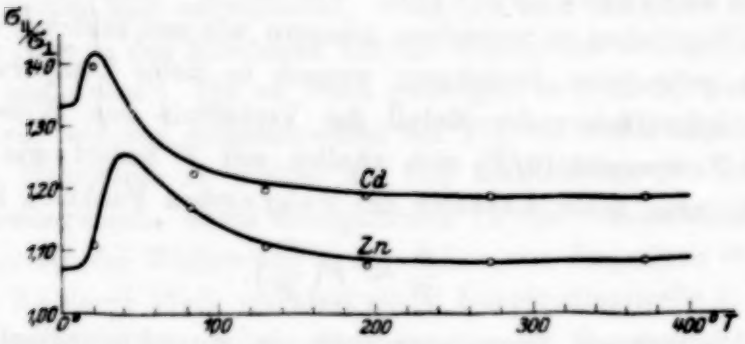


Fig. 4. Verhältnis der spezifischen Widerstände ∥ und ⊥ zur hexagonalen Achse.

Im großen und ganzen nehmen $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$ denselben Verlauf, wie wir ihn von den regulär kristallisierenden polykristallinen Metallen her kennen. Die Unterschiede beider Kurven sind sowohl bei Zn wie bei Cd gering und treten nur im Gebiet mitteltiefer Temperaturen deutlich in Erscheinung. Wie wir bereits früher[1]) mitgeteilt haben, sinkt bis zur Temperatur der flüssigen Luft der kleinere Widerstand $\sigma_{\perp}$ rascher ab, als der größere $\sigma_{\parallel}$; $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ wächst mit sinkender Temperatur. Unsere damalige Extrapolation auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs war aber verfehlt, denn die inzwischen hier ausgeführten Messungen lassen erkennen, daß für Zink bei weiterer Abkühlung bis 20° abs. die Widerstände $\sigma_{\parallel}$ und $\sigma_{\perp}$ sich umgekehrt verhalten, ihr Verhältnis also ein

[1]) E. Grüneisen und E. Goens, Phys. ZS. **24**, 510, 1923.

Maximum erreicht, um nachher wieder — ungefähr bis zu dem Werte bei Zimmertemperatur — abzunehmen. Für Cadmium tritt voraussichtlich die gleiche Erscheinung bei tieferer Temperatur ein.

Von Interesse ist es, den spezifischen Widerstand der Einkristallstäbchen mit dem polykristalliner Drähte zu vergleichen, die nach dem Ziehen bei etwa 200° angelassen und dadurch bis zu einem gewissen Grade rekristallisiert waren. Solche Drähte aus reinstem Zn und Cd hat L. Holborn[1]) untersucht, dessen Beobachtungsergebnisse wir in den letzten Spalten der Tabellen 4 und 5 angeführt haben. Es zeigt sich, daß der Widerstand des polykristallinen Cd-Drahtes sich mit der Temperatur fast in der gleichen Weise ändert, wie der Widerstand ∥ zur hexagonalen Achse des Cd-Einkristalles, während der Widerstand des polykristallinen Zn-Drahtes noch langsamer absinkt, als der Widerstand ∥ zur hexagonalen Achse des Zn-Einkristalles, woraus man vielleicht auf einen konstanten Zusatzwiderstand infolge der Zerstörung der Gitterstruktur schließen könnte.

8. Ausgangshypothese. Um die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse zu verstehen, erinnern wir uns zunächst der früher[2]) empirisch gefundenen Beziehung, wonach in tiefer Temperatur für ein regulär kristallisierendes Metall das Verhältnis von Widerstand und absoluter Temperatur (σ/T) sich ähnlich mit T ändert wie die Atomwärme C_v, also, unter Annahme der Debyeschen Funktion für C_v,

$$\frac{\sigma}{T} \sim F\left(\frac{\Theta}{T}\right), \tag{14}$$

während in höherer Temperatur noch ein Korrektionsglied notwendig wird, dem etwa die Form $(1 + a_1 T + a_2 T^2)$ gegeben werden kann. In der Tat hat sich die Formel

$$\frac{\sigma}{T} \sim \varrho \sim F\left(\frac{\Theta}{T}\right) \cdot [1 + a_1 T + a_2 T^2], \tag{14a}$$

in der der Einfluß der Schwingungsamplitude auf den Widerstand zum Ausdruck kommt, für reguläre reine Metalle bis zu recht tiefen Temperaturen, oberhalb des Gebietes der Supraleitung, gut bewährt, und zwar um so besser, je reiner das Metall war, so daß sie den Einfluß der Atomfrequenz auf den Widerstand zweifellos mit großer Annäherung wieder-

[1]) L. Holborn, Ann. d. Phys. (4) **59**, 145, 1919. Die Zahlen für $T = 20{,}4°$, welche nur vorläufige sind und noch nicht veröffentlicht wurden, hat uns Herr Holborn freundlichst zur Verfügung gestellt.

[2]) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913; **20**, 36, 1918; Phys. ZS. **19**, 382, 1918.

gibt. Die Formel bildet daher in Ermangelung von besserem [1]) einen passenden Ausgangspunkt für unsere Überlegungen, denen wir folgende Hypothese zugrunde legen: Jede Grenzfrequenz, welche auf den Widerstand wirkt, übt diesen Einfluß gemäß Formel (14) aus. Haben wir also mehrere gleichberechtigte und wirksame Grenzfrequenzen oder Θ_j, so müßte

$$\varrho \sim \sum_j F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right) \tag{15}$$

sein, abgesehen von dem Korrektionsgliede.

Wie finden wir nun den Gang von ϱ mit der Temperatur für die hexagonalen Kristalle Zn und Cd, $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse? Dazu müssen wir nach dem Vorigen wissen, welche Grenzfrequenzen auf den Widerstand in der einen oder anderen Richtung wirken. Die Antwort hängt davon ab, welcher der beiden in Abschnitt 5 genannten Hypothesen wir uns anschließen.

9. Angenäherte Darstellung von $\varrho_\parallel$ und $\varrho_\perp$. Unsere Überlegungen werden sich vereinfachen, wenn wir uns zunächst einmal vorstellen, es gäbe in den Kristallen nur die elastischen Wellen parallel und senkrecht zur Achse. Die zu ihnen gehörigen Θ (Fall B) werden durch die Θ-Kurven auf den Achsenkreuzen der Fig. 5a und b abgeteilt [2]).

Nach Hypothese II wirken auf den elektrischen Widerstand nur solche Schwingungen, deren Elongationen in die Stromrichtung fallen; demnach müßte der Widerstand $\parallel$ zur Achse von denjenigen Θ abhängen, die in Fig. 5a durch Pfeile markiert sind: Longitudinalwelle $\parallel$ zur Achse, Transversalwelle $\perp$ zur Achse mit Elongation im Hauptschnitt (zweimal, daher doppelte Fiederung des Pfeiles). Der Widerstand $\perp$ zur Achse müßte abhängen von den in Fig. 5b markierten Θ: Longitudinalwelle $\perp$ zur Achse, Transversalwelle $\perp$ zur Achse mit Elongation $\perp$ zum Hauptschnitt, Transversalwelle $\parallel$ zur Achse mit Elongation in der Stromrichtung.

Wenn man mit den so markierten Θ-Werten je drei Debye-Funktionen berechnet und addiert, so sollten die entstehenden Funktionen nach Gleichung (15) den Gang von ϱ wiedergeben. Dies ist trotz der rohen Annahme bis zu einem gewissen Grade der Fall, wie Fig. 6 für Zn und

[1]) Es ist bisher noch nicht gelungen, den durch (14) ausgedrückten Zusammenhang zwischen Widerstand und Atomwärme theoretisch sicher zu begründen. Zwei Versuche in dieser Richtung sind uns bekannt, der eine von Brillouin, Rapports et Discussions du Conseil de Physique Solvay 1921, S. 192, Paris 1923, der andere von J. J. Thomson, Phil. Mag. **44**, 657, 1922.

[2]) Die Kurven der Fig. 5 sind Abbilder der Fig. 2.

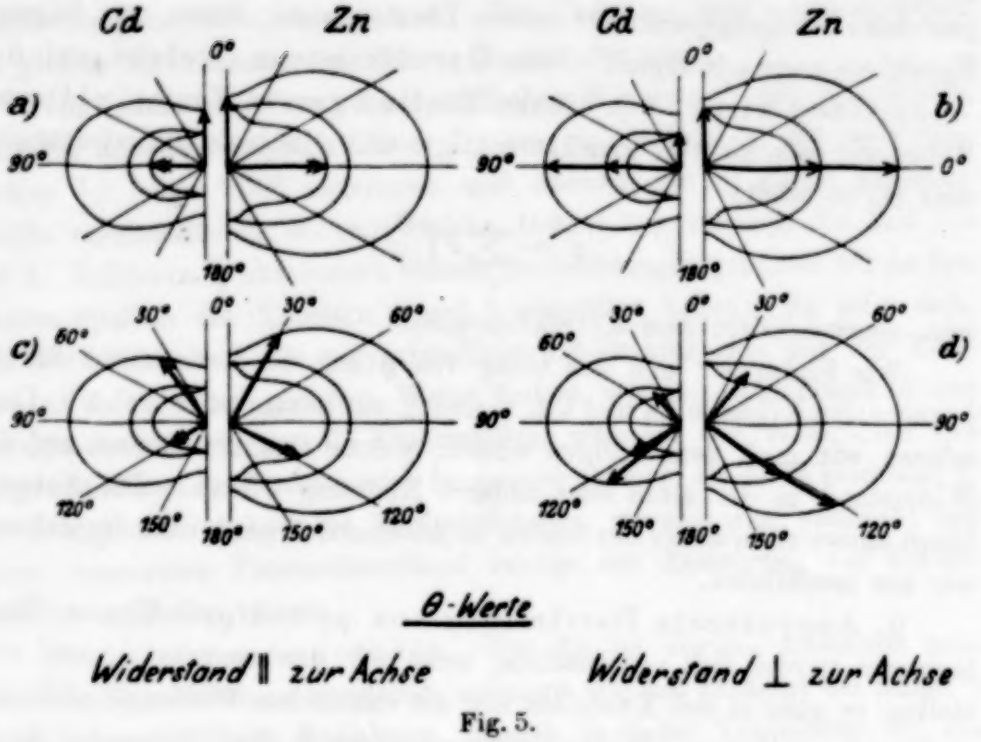

Cd
Zn
Cd
Zn
a)
b)
c)
d)
0°
90°
180°
30°
60°
120°
150°
θ-Werte
Widerstand ∥ zur Achse
Widerstand ⊥ zur Achse

Fig. 5.

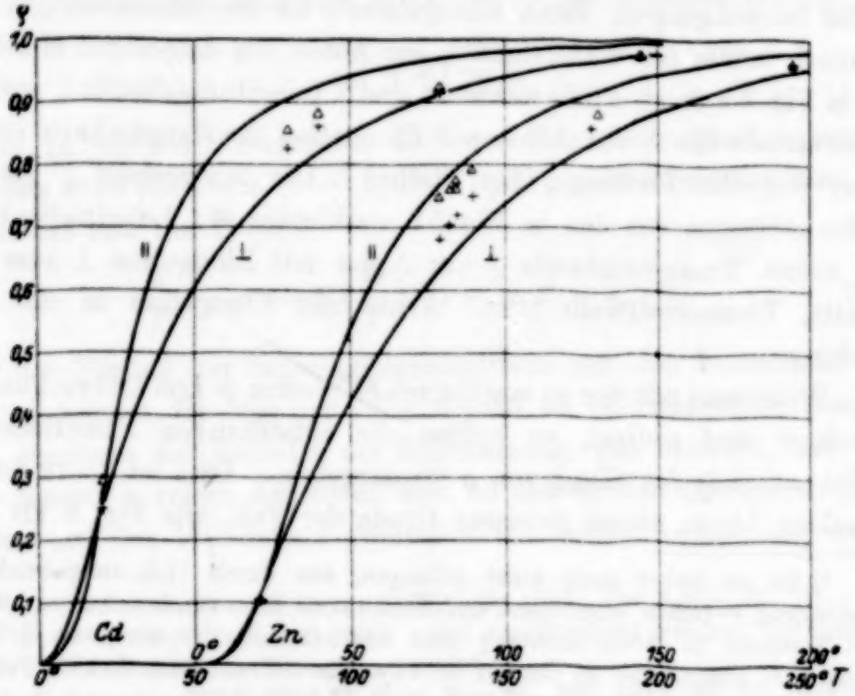

ϕ
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
∥
⊥
Cd
Zn
0°
50
100
150
200
250° T

Fig. 6.

Cd beweist. Hier sind die beobachteten $\varrho_{\parallel}$ als Dreiecke, die $\varrho_{\perp}$ als Kreuze eingetragen, die ausgezogenen Kurven sind berechnet. Vor allem stimmt die Rechnung darin, daß $\varrho_{\parallel}/\varrho_{\perp}$ mit sinkender Temperatur zunächst zunimmt, ein Maximum erreicht, um danach wieder abzusinken. Bemerkenswert ist auch die gute Wiedergabe der beobachteten ϱ-Werte bei 20° abs., unbefriedigend jedoch die zu groß berechnete Differenz zwischen $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$ in mittleren Temperaturen.

Was würde nun Hypothese I liefern? Auf den Widerstand sollen nur solche Schwingungen wirken, deren Elongationen auf der Stromrichtung senkrecht stehen. Daraus folgt, daß der Widerstand $\parallel$ zur hexagonalen Achse von den in Fig. 5b markierten Θ abhängen müßte, der Widerstand $\perp$ zur Achse jedoch von allen sechs markierten Θ der Fig. 5a und b. Nach Hypothese I würde also $\varrho_{\parallel}$ gemäß der unteren Kurve der Fig. 6 abfallen müssen, $\varrho_{\perp}$ nach einer Kurve, die das Mittel der beiden gezeichneten bildet. Die Reihenfolge der Kurven für $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$ wäre vertauscht. Das Verhältnis $\varrho_{\parallel}/\varrho_{\perp}$ würde ein Minimum statt eines Maximums zeigen.

Durch diesen Befund schien uns bereits eine Entscheidung zugunsten der Hypothese II angedeutet zu sein. Immerhin mußte doch zunächst festgestellt werden, ob nicht die vereinfachende Annahme dieses Abschnittes, wonach nur $\parallel$ und $\perp$ zur Achse laufende Wellen berücksichtigt wurden, einen Erfolg vortäuschte, der bei strengerer Betrachtung hinfällig würde.

10. Genauere Darstellung von $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$. Die Annahme des vorigen Abschnittes muß zweifellos dahin abgeändert werden, daß auch die Θ_j der mittleren Richtungen gebührend berücksichtigt werden. Es ist leicht zu sehen, daß dann die Unterschiede der Θ_j sich ausgleichen und die Kurven für $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$ sich nähern, was dem Experiment besser entspricht.

Wir sind nun so vorgegangen, daß wir empirisch für jede Wellenart diejenigen mittleren Θ_j-Werte aufgesucht haben, mittels deren auf Grund der Hypothese II unsere Beobachtungen befriedigend dargestellt werden. Dazu mußten wir auch dem Anstieg der ϱ-Kurven in höherer Temperatur durch den Korrektionsfaktor $(1 + a_1 T + a_2 T^2)$ Rechnung tragen. Das Ergebnis zeigen die kursiv gedruckten Spalten „berechnet" in Tabelle 4 und 5 sowie die Fig. 3, 7 und 8. Die Tabellenzahlen und Kurven sind nach der Formel

$$\varrho \sim \left[\sum_{j=1}^{3} F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right)\right][1 + a_1 T + a_2 T^2] \qquad (16)$$

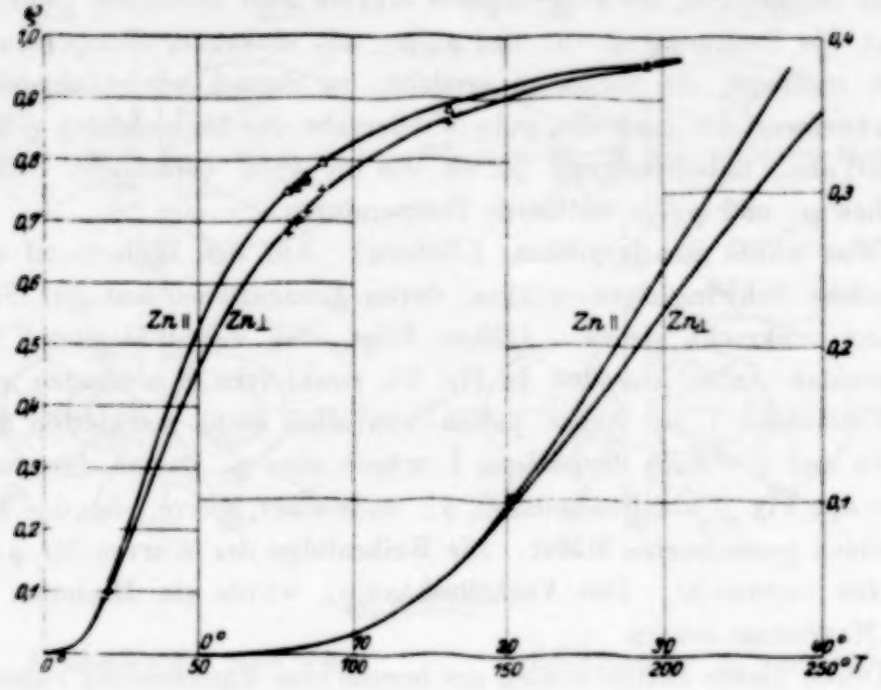

φ
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Zn ∥
Zn ⊥
Zn ∥
Zn ⊥
0,4
0,3
0,2
0,1
0°
50
100
150
200
250° T

Fig. 7.

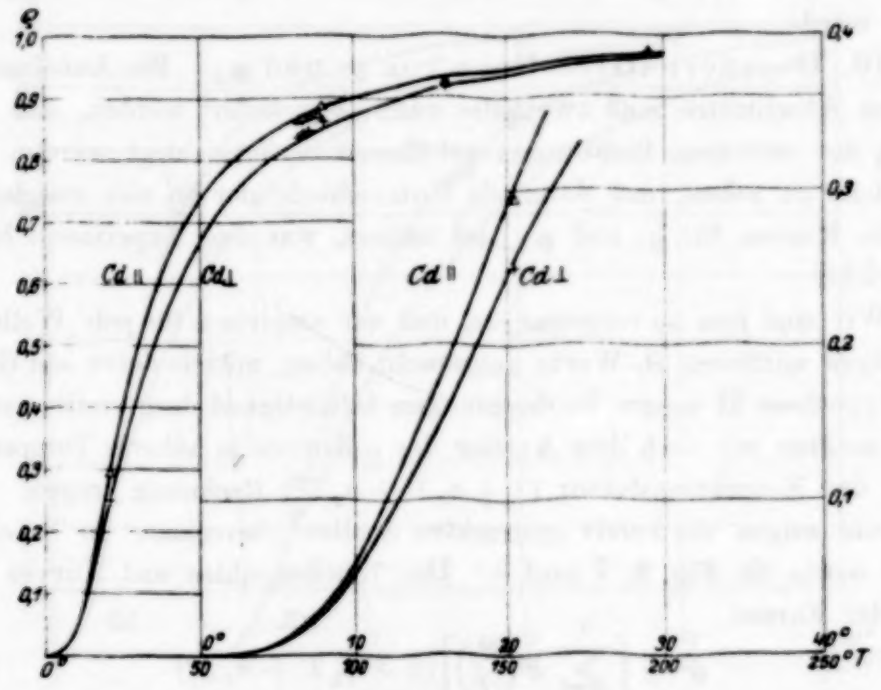

φ
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Cd ∥
Cd ⊥
Cd ∥
Cd ⊥
0,4
0,3
0,2
0,1
0°
50
100
150
200
250° T

Fig. 8.

berechnet[1]), wobei folgende Zahlenwerte eingesetzt wurden:

Zn ∥ . .	$\Theta_1 = 215$;	$\Theta_2 = 168$;	$\Theta_3 = 168$;	$a_1 = +0{,}0_3 23$;	$a_2 = +0{,}0_6 13$
Zn ⊥ . .	335	210	138	$+0{,}0_3 10$	$+0{,}0_6 13$
Cd ∥ . .	160	97	97	$+0{,}0_3 10$	$+0{,}0_6 43$
Cd ⊥ . .	210	130	85	$+0{,}0_3 10$	$+0{,}0_6 43$

Diese empirischen Θ_j-Werte gehen nun aus den im vorigen Abschnitt benutzten dadurch hervor, daß man die Pfeile der Fig. 5a und b um 30 bis 40° aus ihrer Richtung herausdreht (Fig. 5c und d).

Wie schon angedeutet, erklärt sich dieser Befund zwanglos dadurch, daß auch die mittleren Schwingungsrichtungen berücksichtigt werden müssen. Auch daß gerade eine Drehung um 30 bis 40° notwendig ist, läßt sich bei Betrachtung des Kristallmodells verstehen. Für die Strömung parallel zur Achse kommen nämlich nur Elektronenübergänge in Frage zwischen solchen Nachbaratomen, deren Verbindungsgerade einen Winkel von etwa 32°[2]) mit der hexagonalen Achse bilden. Für die Strömung senkrecht zur Achse liegt die Sache etwas komplizierter. Fällt die Stromrichtung z. B. in eine Prismenfläche zweiter Art, so können Elektronenübergänge stattfinden zu zwei nächsten Nachbarn unter 30° und zwei etwas entfernteren unter 58°; fällt die Stromrichtung in eine Prismenfläche erster Art, so bietet sich ein nächster Nachbar in der Stromrichtung selbst, zwei andere unter einem Winkel von 60° und zwei etwas entferntere unter einem Winkel von etwa 65°[3]). Da die unter kleinem Winkel gegen die Stromrichtung erfolgenden Übergänge einen größeren Beitrag zur Strömung liefern müssen, so wird auch den zugehörigen Θ_j-Werten ein größeres Gewicht zukommen, womit die Lage der mittleren Θ_j unter 30 bis 40° wenigstens einigermaßen begründet erscheint.

Können wir damit die Hypothese II als bewiesen ansehen? Wir möchten diese Frage nur mit einem gewissen Vorbehalt bejahen. Denn erstens bedarf das System der zugrunde gelegten Θ_j-Werte einer experimentellen Bestätigung durch Messung der Atomwärmen von Zn und Cd in sehr tiefer Temperatur, zweitens ist zu bedenken, daß auch die Hypothese I den Widerstandsbeobachtungen besser gerecht werden wird, wenn man die Θ_j aus mittleren Schwingungsrichtungen berücksichtigt. Doch haben wir diese Möglichkeit der auftretenden Schwierigkeiten wegen nicht weiter verfolgt.

---

[1]) Nach den berechneten Verhältniszahlen $\varrho_{\parallel} : \varrho_{\perp} = a_{\parallel} : a_{\perp}$ sind auch die Kurven der Fig. 4 gezeichnet.

[2]) Für Zn 31,8°; Cd 31,4°.

[3]) Für Zn 65,5°; Cd 65,7°.

Der Leser wird vielleicht den Eindruck haben, daß die Wiedergabe der Beobachtungen durch Formeln mit so vielen Konstanten, wie sie oben gebraucht wurden, nicht verwunderlich sei. Demgegenüber mag zunächst bemerkt werden, daß bekanntlich die Konstanten a_1 und a_2 sich wesentlich aus den Beobachtungen in hoher Temperatur bestimmen, wo die Θ wenig Einfluß haben, die Θ aus den Beobachtungen in tiefer Temperatur, wo die a_1 und a_2 wenig Einfluß haben. Ferner ordnen sich die den Beobachtungen angepaßten Θ ja doch in ganz bestimmter und regelmäßiger Weise in das System der in Tabelle 1 unter Fall B und in Fig. 2 berechneten Θ-Werte ein, wie es den Vorstellungen der Hypothese II entspricht. In das System der unter Fall A berechneten Θ würden sich zur Darstellung des Widerstandes geeignete Θ z. B. nicht in gleich rationeller Weise einordnen lassen. Dies war gerade der Grund, weshalb wir den Unterschied der Grenzwellenlängen in verschiedenen Kristallrichtungen berücksichtigt haben (Abschnitt 4).

Es mag sein, daß selbst unsere reinsten Kristallstäbchen noch einen Zusatzwiderstand besitzen. Dieser ist dann aber wahrscheinlich so klein, daß sich an den im vorstehenden gezogenen Schlüssen über den Verlauf der ϱ, der $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ mit der Temperatur, über die Wahl der Θ_j usw. nichts Wesentliches ändert.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen kann man etwa folgendermaßen aussprechen:

1. Die Debyesche Formel zur Berechnung der charakteristischen Temperatur Θ aus der Schallgeschwindigkeit gibt für die hexagonalen Kristalle Zn und Cd erheblich zu große Werte. Der Grund für diese Unstimmigkeit wird in der Dispersion kurzer elastischer Wellen gefunden. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich ein Korrektionsfaktor $2/\pi$ für Θ, dessen theoretische Herleitung nur angenähert richtig sein kann, der sich aber für die Darstellung der Atomwärmen von Zn und Cd bewährt.

2. Für die Aufstellung der endgültigen Θ-Werte ist außer der Dispersion auch die Veränderlichkeit der kleinsten Wellenlänge (Grenzwellenlänge) mit der Richtung im Kristall berücksichtigt worden.

3. Eine Entscheidung zwischen den C_v-Formeln von Debye und Born kann für Zn und Cd erst durch genauere Messungen, als sie bisher zur Verfügung stehen, erbracht werden. Nach Borns Theorie muß die Atomwärme von etwa $T = 60^0$ an langsamer absinken, als einer einfachen Debye-Funktion entspricht.

4. Die bis zur Temperatur 20° abs. ausgedehnten Widerstandsmessungen an Zn- und Cd-Kristallen ergeben folgendes: Der spezifische Widerstand $\parallel$ zur hexagonalen Achse ist größer als der $\perp$ zur Achse. Das Verhältnis beider Widerstände ist um so größer, je größer das Achsenverhältnis des Kristalles ist. Mit sinkender Temperatur steigt das Verhältnis $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ zunächst an, erreicht ein Maximum und sinkt dann voraussichtlich bis zu einem konstanten Grenzwert im Gebiete des T^2-Gesetzes von Debye.

5. Es wird versucht, auf Grund dieses experimentellen Befundes und auf Grund des vorher aufgestellten Systems der Θ_j-Werte eine Entscheidung darüber zu treffen, ob die Atomelongationen senkrecht zur Stromrichtung oder die in der Stromrichtung den elektrischen Widerstand beeinflussen. Das Ergebnis kann dahin ausgesprochen werden, daß die zu zweit genannte Annahme geeignet erscheint, die experimentellen Tatsachen zu erklären, während bei der ersten die Frage offen bleibt.

6. Polykristalline Drähte behalten anscheinend trotz Temperung noch einen Zusatzwiderstand gegenüber dem Einkristall aus gleich reinem Metall.

Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. III.

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1924.)

1. Es wird ein Einfluß der Konzentration der Farbstofflösung auf den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes nachgewiesen; diesen Einfluß kann man in zwei Teile, einen direkten und einen sekundären, trennen. 2. Es ist die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge des erregenden Lichtes bei einigen Farbstoffen gefunden. 3. Eine depolarisierende Wirkung der Temperatur, unabhängig von der Verminderung der Zähigkeit des Lösungsmittels, ist nachgewiesen.

Die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Farbstofflösungen ist von F. Weigert[1]) entdeckt. Diese Erscheinung wurde weiter nach einigen Seiten von S. I. Wawilow und mir[2]) erörtert.

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren und handelt vom Einflusse, den auf die Polarisation die Farbstoffkonzentration, die Wellenlänge des erregenden Lichtes und die Temperatur ausüben.

§ 1. Einfluß der Konzentration. In der vorhergehenden Mitteilung wurde erwähnt, daß die Veränderung verhältnismäßig schwacher Konzentrationen keinen merklichen Einfluß auf den Polarisationsgrad hat. Dieser Schluß ist nur annähernd richtig, große Veränderungen der Konzentration zeigen bei allen Farbstoffen einen Einfluß auf die Polarisation, allerdings keinen gleich starken. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie in der früheren Arbeit. Das Licht einer Halbwattlampe (1000 K) fiel durch ein großes Nicol und ein Lichtfilter normal auf die Seitenfläche eines Würfels (Kante 15 mm) mit Farbstofflösung. Das Fluoreszenzlicht wurde in der Normalrichtung zum erregenden Lichte durch ein zweites Lichtfilter, das die Beimischung des zerstreuten Lichtes vollkommen aufhielt, beobachtet. Der Polarisationsgrad wurde mit einem Polarimeter nach Cornu bestimmt.

Diese Reihe von Experimenten ist in der Tabelle als Nr. 1 bezeichnet.

In einer weiteren Anzahl von Experimenten (bezeichnet in der Tabelle mit Nr. 2) befand sich die Lösung in Glasküvetten von 0,02

---

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 100, 1920.

[2]) S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.

bis 1 cm Dicke, welche so aufgestellt wurden, daß das erregende horizontal gehende Licht mit ihrer Fläche einen Winkel von 55° bildete.

Die Röhre des Polarimeters war zur Fläche der Glasküvette senkrecht gerichtet und bildete auf diese Weise mit der Richtung des erregenden Lichtes einen Winkel von 145°.

Diese letzte Art der Beobachtung ist für Lösungen von mittlerer und starker Konzentration geeignet, die erstere ist für schwache günstig.

Die Experimente fanden bei Zimmertemperatur zwischen 18 und 20° C statt. Fluorescein und Erythrosin wurden durch ein blaues Lichtfilter mit einem Maximum der Durchlässigkeit bei 460 mμ erregt, Rhodamin *B* extra wurde durch ein grünes Lichtfilter mit dem Maximum der Durchlässigkeit bei 530 mμ, Magdalarot durch beide Lichtfilter erregt. Der mittlere Beobachtungsfehler ist etwa 1 Proz. (von der Polarisation). Die Resultate sind in der Tabelle 1 und in der Fig. 1 zusammengestellt.

Die Tabelle 1 zeigt, daß der Polarisationsgrad bei großen Konzentrationen stark abnimmt, bei mittleren ein Maximum erreicht und bei sehr schwachen Konzentrationen ein wenig abfällt. Wegen der schwachen Intensität des Fluoreszenzlichtes sind die Messungen im Gebiete dieser Konzentrationen sehr schwierig und die Existenz eines Maximums wird vielleicht durch andere zufällige Umstände vorgetäuscht. In Fig. 1 sind die entsprechenden Teile der Kurven punktiert aufgetragen. Praktisch ist anzunehmen, daß bei schwachen Konzentrationen der Polarisationsgrad in ziemlich breitem Intervall nicht von der Konzentration abhängig ist. Das bei starken Konzentrationen beobachtete bedeutende Sinken der Polarisation kann teilweise durch Beimischung der depolarisierten sekundären Fluoreszenz erklärt werden. Wie bekannt, überkreuzen sich die Absorptions- und Fluoreszenzbanden beträchtlich. Andererseits hat S. I. Wawilow[1]) gezeigt, daß bei typischen fluoreszierenden Farbstoffen die Fluoreszenzausbeute große Werte erreichen kann. Eine Überschlagsrechnung für Rhodamin *B* extra bei der Konzentration $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ ergab, daß unter den Bedingungen des ausgeführten Versuches die sekundäre Fluoreszenz bis an 35 Proz. des ganzen Fluoreszenzlichtes ausmacht. Den Einfluß der sekundären Fluoreszenz kann man fast ausschließen, indem man die Versuchsanordnung Nr. 2 anwendet und die Farbstofflösung in eine dünne Küvette (von 0,02 bis 0,15 cm) einläßt. Bei dieser Beobachtungsmethode ist, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, der Polarisationsgrad der konzentrierten

[1]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 266, 1924.

Lösungen bedeutend höher als bei der Methode Nr. 1. Bei schwacher Konzentration, wenn die Absorption der primären Fluoreszenz überhaupt nicht zu beobachten ist, ergeben die beiden Methoden einen gleichen Polarisationsgrad. Andererseits wurde bei der Anordnung Nr. 2 für mittlere Konzentration $8 \cdot 10^{-6}$ beim Ersatz einer dünnen Küvette von 0,15 cm Dicke durch eine solche von 1 cm Dicke statt 34 Proz. nur 31,2 Proz. gewonnen. Beide Tatsachen beweisen, daß hier die depolarisierende Wirkung der sekundären Fluoreszenz vorhanden ist.

Tabelle 1. Einfluß der Konzentration.

Farbstoff	Lösungsmittel	Konzentration g/cm³	Polar.-Grad Nr. 1[1] Proz.	Polar.-Grad Nr. 2 Proz.
1. Fluorescein (Ferrein)	100 Proz. Glycerin + 3 Proz. Wasser	$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	17,4	25,6[2])
		$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	20,5	—
		$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	26,2	—
		$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	34,2	34,7[2])
		$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	32,6	—
		$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	32,0	—
2. Rhodamin *B* extra (Bayer)	100 Proz. Glycerin + 3 Proz. Wasser	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$	11,6	27[2]) 27,6[4])
		$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	21,9	—
		$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	—	31,2[3])
		$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	31,9	35,3[2])
		$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	38,0	—
		$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	37,5	37,2[2])
3. Magdalarot	100 Proz. Glycerin + 2 Proz. Äthylalkohol	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	27[5]) — [6])	—
		$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	30,2 26,8	—
		$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	38,5 32,6	—
		$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	31,1 26,4	—
4. Erythrosin	100 Proz. Glycerin + 20 Proz. Wasser	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$	35,3	—
		$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	33,4	—

Jedoch darf die Minderung der Polarisation in den konzentrierten Farbstofflösungen nicht völlig der Wirkung der sekundären Fluoreszenz zugeschrieben werden. Beim Ausmessen nach der zweiten Methode war bei Anwendung dünner Küvetten von 0,15 und 0,02 cm Dicke die

[1]) In allen Experimenten dieser Spalte befand sich die Farbstofflösung in einem Würfel von 15 mm Kantenlänge; senkrechte Beobachtung.

[2]) Die Lösung befand sich in einer 0,15 cm dicken Küvette.

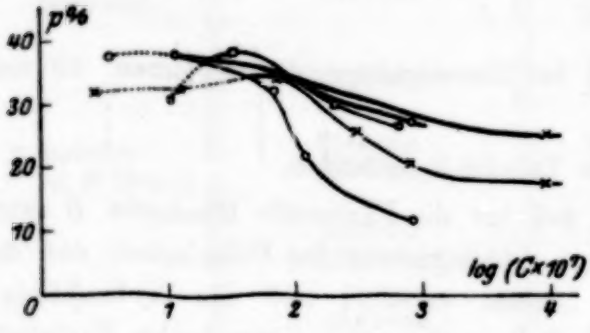
[3]) „ „ „ „ „ „ 1,00 „ „ „

[4]) „ „ „ „ „ „ 0,02 „ „ „

[5]) Erregung durch grünes Licht mit einem Maximum bei 530 mμ.

[6]) „ „ blaues „ „ „ „ „ 450 „

sekundäre Fluoreszenz natürlich gering, dabei aber die Minderung der Polarisation bei zunehmender Konzentration eine sehr bedeutende: so zeigte Rhodamin *B* extra bei der Konzentration $8 \cdot 10^{-6}$ in einer Küvette von 1 cm Dicke eine fünfmal größere Absorption als bei der Konzentration $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ in einer dünnen Küvette von 0,02 cm Dicke, doch war der Polarisationsgrad im ersteren Falle 31,2 Proz., im zweiten 27,6 Proz. Infolgedessen ist nicht daran zu zweifeln, daß, auch abgesehen vom depolarisierenden Einfluß der sekundären Fluoreszenz, die Zunahme der Konzentration an und für sich im Gebiete der starken Konzentrationen eine Minderung der Fluoreszenzpolarisation hervorruft. Der Einfluß der starken Konzentrationen stellt nichts Unerwartetes vor, weil unter diesen Bedingungen die Farbstoffmoleküle beständig aufeinander einwirken und viele optische Eigenschaften der Lösungen sich ändern; die Fluoreszenzausbeute fällt ab, das Absorptionsband verändert sich



Einfluß der Konzentration.
o Rhodamin *B*; × Fluorescein.
□ Magdala rot.
Stark ausgezogene Kurven — reiner Konzentrationseinfluß.
Dünn ausgezogene Kurven — gemischter Einfluß der Konzentration und der sekundären Fluoreszenz.

Fig. 1.

bedeutend usw. Der reine Einfluß der Konzentration zeigt den gleichen Gang für die beiden untersuchten Farbstoffe Fluorescein und Rhodamin *B* extra; dagegen sind die Kurven, welche die Änderung der Polarisation bei senkrechter Beobachtung anzeigen, sehr verschieden.

Erythrosin zeigt im Intervalle von $9 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ praktisch keinen Einfluß der Konzentration. Dies geschieht aber wahrscheinlich bei bedeutend höheren Konzentrationen, als es bei den hellfluoreszierenden Farbstoffen der Fall ist.

An Magdalarot wurde der Einfluß der Konzentration beobachtet wie beim Erregen mit blauem Licht mit dem Maximum bei 460 mμ, so auch beim Erregen mit grünem Licht mit einem Maximum bei 530 mμ; der Änderungsverlauf ist in beiden Fällen der gleiche, doch ist der absolute Polarisationsgrad beim Erregen mit grünem Licht bedeutend höher.

§ 2. Einfluß der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Zur Entdeckung des Einflusses der Wellenlänge des erregenden Lichtes wurden die Farbstoffe Rhodamin *B* extra, Magdalarot, Fluorescein und Rodulinrot zur Untersuchung ausgewählt. Wie früher, diente als Lichtquelle eine Halbwattlampe (1000 K); ein bestimmter Teil des Spektrums wurde mittels verschiedener Lichtfilter ausgesondert. Wenn die Energieverteilung im Spektrum der Lampe, die Absorptionskurven des Lichtfilters und des Farbstoffes bekannt sind, so kann man die Verteilung der absorbierten Energie nach den Wellenlängen berechnen. Da die wirkliche Abhängigkeit der Polarisation von der Wellenlänge des erregenden Lichtes völlig unbekannt ist, können wir nur willkürlich den beobachteten Polarisationsgrad der Wellenlänge zuschreiben, welche dem Schwerpunkt der Fläche entspricht, die durch die Verteilungskurve der absorbierten Energie begrenzt ist. Die auf diese Weise erhaltene Wellenlänge charakterisiert annähernd die Wellenlänge des erregenden Lichtes.

Die Experimente wurden bei Zimmertemperatur zwischen 19 und 20° C ausgeführt.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 enthalten.

Aus der Tabelle 2 folgt, daß für die Farbstoffe Rhodamin *B* extra und Magdalarot zweifellos eine Abhängigkeit der Polarisation von der Wellenlänge des erregenden Lichtes existiert und die Beobachtungsfehler weit überschreitet. Der Polarisationsgrad dieser beiden Farbstoffe steigt mit der Zunahme der Wellenlänge des erregenden Lichtes.

Bei Fluorescein und Rodulinrot *B* ist eine solche Abhängigkeit nicht gefunden. Der beobachtete Unterschied im Polarisationsgrad dieser Farbstoffe ist kleiner als die Beobachtungsfehler.

Für Magdalarot äußert sich der Unterschied im Polarisationsgrad bei Erregung mit Licht von verschiedenen Wellenlängen schon bei einem kleinen Polarisationsgrade; es existiert wahrscheinlich eine Zähigkeit, bei der das Licht von 498 mμ eine unpolarisierte Fluoreszenz erregt, während das Licht von 544 mμ schon eine merkbare Polarisation aufweist. Beim Zunehmen der Zähigkeit und entsprechender Erhöhung des Polarisationsgrades erreicht der Unterschied im Polarisationsgrade von der Erregung durch das Licht verschiedener Wellenlängen bald einen gewissen Wert (ungefähr 4 Proz.), welcher bei weiterer Zunahme der Zähigkeit beinahe unverändert bleibt. Dieser Unterschied bleibt auch beim Erreichen des höchsten Polarisationsgrades bestehen, so daß der

letztere auf diese Weise von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abzuhängen scheint.

Tabelle 2. Einfluß der Wellenlänge des erregenden Lichtes.

Farbstoff	Lösungsmittel	Wellenlänge des erregenden Lichtes mμ	Polar.-Grad Proz.	Anmerkung
1. Rhodamin *B* extra (Bayer)	Glycerin	547	36,4 ± 0,4	Konzentration ~ $3 \cdot 10^{-6}$ g/cm³
		500	29,8 ± 0,6	
	Glycerin	547	25,0 ± 0,3	Konzentration ~ 10^{-5} g/cm³
		500	22,8 ± 0,2	
	Wasser	547	2,3 ± 0,6	—
		500	2,0 ± 0,7	—
2. Fluorescein (Ferrein)	Glycerin	502	29,8 ± 1,2	Konzentration ~ $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³
		475	29,8 ± 0,6	
		466	30,9 ± 0,9	
3. Rodulinrot *B* (Bayer)	Glycerin	537	36,1 ± 0,8	—
		490	36,1 ± 0,5	—
	Glycerin + Äthylalkohol	537	23,9 ± 0,6	Beim ersten Versuche enthielt die Lösung mehr Alkohol als beim zweiten
		490	23,1 ± 0,6	
	Glycerin + Äthylalkohol	537	12,2 ± 1,2	
		490	13,3 ± 0,7	
4. Magdalarot	Glycerin	544	38,0 ± 0,4	—
		498	33,4 ± 0,4	—
	Glycerin + 10 Proz. Äthylalkohol	544	33,7 ± 0,5	—
		498	29,3 ± 0,7	—
	Glycerin + 100 Proz. Äthylalkohol	544	17,4 ± 0,6	—
		498	15,1 ± 0,8	—
	Glycerin + 300 Proz. Äthylalkohol	544	7,0 ± 0,8	—
		498	4,1 ± 1,3	—
	Äthylalkohol + etwa 10 Proz. Glycerin	544	3,5 ± 0,8	—
		498	1,8 ± 0,8	—

§ 3. Über den Grenzwert des Polarisationsgrades. In der vorhergehenden Arbeit war gezeigt, daß der größte Teil der Farbstoffe fast dieselbe Polarisationsgrenze hat (beinahe 35 Proz.), welche durch Zunahme der Zähigkeit des Lösungsmittels zu überschreiten nicht gelingt. Jedoch bildeten die Farbstoffe Rhodamin *B* extra und Rhodamin *G* eine Ausnahme, da die Beobachtung zeigte, daß ihr höchster Polarisationsgrad 24 Proz. ist.

Die Untersuchung des Einflusses der Konzentration klärte einigermaßen die Ursache dieser Erscheinung. Es zeigte sich, daß wir früher die Lösungen von Rhodamin *B* extra in beträchtlicher Konzentration für Untersuchungen gebraucht hatten und infolge der außerordentlich starken Empfindlichkeit dieses Farbstoffes mit der Konzentrationsänderung (Fig. 1) ein bedeutendes Sinken des Polarisationsgrades hervorgerufen wurde. Jetzt, bei Untersuchung der Lösungen sehr schwacher Konzentrationen und bei Erregung anstatt durch blaues durch grünes Licht, ist es gelungen, den Polarisationsgrad des Rhodamin *B* extra auf 37,5 Proz. zu erhöhen. Dieser Farbstoff reiht sich also in dieser Beziehung den übrigen an.

In der vorigen Arbeit war auch gezeigt, daß im Gegensatz zu allen anderen Farbstoffen Rhodamin *B* extra beim Erhöhen der Temperatur, trotz außerordentlich großer Änderung der Lösungszähigkeit, den Polarisationsgrad praktisch nicht ändert.

Die jetzt ausgeführten Messungen ergaben, daß in verdünnten Lösungen eine Veränderung des Polarisationsgrades stattfindet, die sich der gewöhnlichen nähert, dagegen konnte man in Lösungen mit hoher Konzentration nur eine äußerst langsame Änderung beobachten.

Die Minderung des Einflusses der Temperatur beim Übergang von den verdünnten Lösungen zu konzentrierten kann teilweise dem starken Temperaturkoeffizient der Fluoreszenzhelligkeit des Rhodamin *B* extra[1]) zugeschrieben werden. Bei hohen Temperaturen vermindert sich die Fluoreszenzausbeute bedeutend; deswegen ist der depolarisierende Einfluß der sekundären Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen bei niedriger Temperatur sehr groß, bei hoher wird er gering. Eine weitere Untersuchung dieser Frage ist im Gange.

§ 4. Einfluß der Temperatur. In der vorigen Arbeit wurde eine starke Verminderung der Fluoreszenzpolarisation beim Erwärmen der Lösung nachgewiesen. Es war von Interesse zu entscheiden, ob das beobachtete Sinken des Polarisationsgrades ausschließlich von der Minderung der Lösungszähigkeit beim Erhöhen der Temperatur abhängt, oder ob hier noch andere Einflüsse vorhanden sind.

Die Methode der Absonderung dieses Effekts bestand in folgendem:

1. Es wurde angenommen, daß in der homologen Reihe der Alkohole die beobachteten Änderungen der Fluoreszenzpolarisation des aufgelösten

[1]) Bei Erhöhung der Temperatur von 19 bis 70°C sinkt die Fluoreszenzhelligkeit auf ein Drittel.

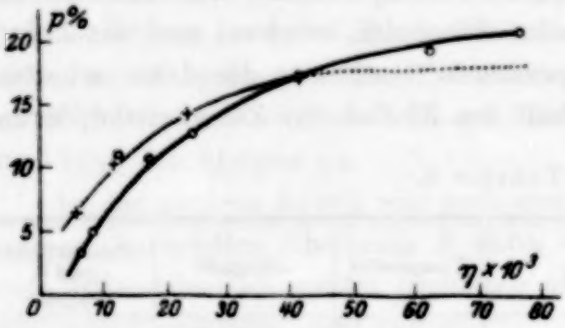
Farbstoffes beim Übergange von einem Alkohol zum anderen (bei beständiger Temperatur) ausschließlich durch die Zähigkeitsänderung der Lösungsmittel und nicht durch die Änderung ihrer anderen Eigenschaften bedingt sind. Wenn diese Vermutung richtig ist, so kann man beim Ausmessen des Polarisationsgrades verschiedener Alkohollösungen eines Farbstoffes (bei $t = 18^0$) den reinen Einfluß der Zähigkeit finden. Ferner wurde die Farbstofflösung im Isobutylalkohol, dem zähesten von allen uns zur Verfügung stehenden Alkoholen, erwärmt und die Polarisation bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; die dabei erhaltene Minderung der Polarisation enthält den Einfluß von Zähigkeitsminderung

Tabelle 3.

Farbstoff	Lösungsmittel	Temperatur °C	Zähigkeit	Polarisationsgrad [1] Prozent
	Isobutylalkohol	2	0,077	20,9
		7	0,063	19,5
		18	0,042	17,6
		34,5	0,025	13,1
		45	0,018	10,7
		71	0,009	5,2
		86	0,007	3,5
Erythrosin	Isobutylalkohol	18	0,042	17,6
	Propylalkohol	17,5	0,024	14,4
	Äthylalkohol	18	0,012	10,4
	Methylalkohol	17	0,006	6,5
	Mischung von Methyl- und Isobutylalkohol	17,5	0,0127	11,2
	Isobutylalkohol	45	0,018	10,7
	Propylalkohol	46	0,0125	8,6
	Äthylalkohol	45	0,0075	5,5
	Methylalkohol	46,5	0,004	3,6
Rosa Bengale	Isobutylalkohol	16	0,045	18,8
	Propylalkohol	17	0,024	15,6
	Äthylalkohol	15,5	0,013	12,2
	Methylalkohol	12,5	0,0066	8,1
	Isobutylalkohol	50,8	0,0157	10,5
	Propylalkohol	52,5	0,0105	7,7
	Äthylalkohol	53	0,0067	6,6
	Methylalkohol	52,5	0,0039	5,1

[1]) Die hier angeführten Werte des Polarisationsgrades sind etwas niedriger als die entsprechenden Werte der früheren Arbeit, was teilweise von den Bedingungen des Experiments (anderes Erregungsmittel und andere Konzentration) abhängt, teilweise aber davon, daß die früheren Versuche mit nicht ganz reinen technischen Alkoholen bei Zusatz der höheren Alkohole ausgeführt worden waren.

der Lösung und den gesuchten übrigbleibenden Temperatureffekt. Die Resultate beider Reihen von Experimenten wurden graphisch (Fig. 2) dargestellt, wobei als Abszissen die entsprechenden Zähigkeiten eingetragen wurden, als Ordinaten die Polarisationsgrade. Der Unterschied der Ordinaten der Punkte zweier Kurven für eine und dieselbe Zähigkeit gibt den übrigbleibenden Temperatureffekt, dessen Größe mit



o Erythrosin im Isobutylalkohol bei verschiedenen Temperaturen von 2° bis 86° C.

× Erythrosin in verschiedenen Alkoholen bei der Temperatur 17° bis 18° C.

□ Erythrosin in einer Mischung von Methylalk. und Isobutylalk.

Fig. 2.

der Temperatursteigerung anwächst (Fig. 2). Die Richtigkeit der Annahme, daß chemische Verschiedenheiten der Alkohole keinen Einfluß auf den Polarisationsgrad ausüben, wurde durch ein besonderes Experiment bewiesen. Aus Methylalkohol und Isobutylalkohol wurde eine

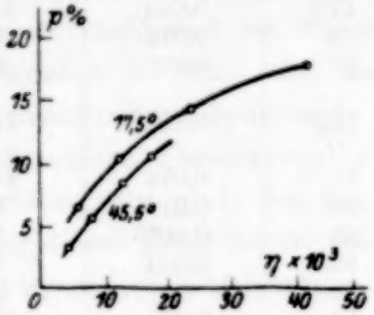


Fig. 3.

Erythrosin in verschiedenen Alkoholen.

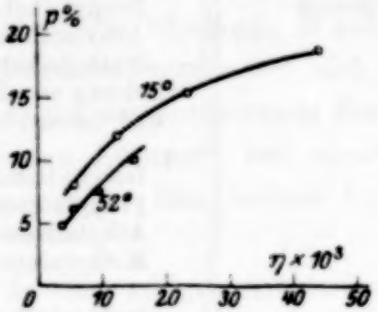


Fig. 4.

Rose Bengale in verschiedenen Alkoholen.

Mischung vorbereitet, welche die Zähigkeit des Äthylalkohols hatte; es zeigte sich, daß beim Auflösen in dieser Mischung der Farbstoff denselben Polarisationsgrad wie beim Auflösen im Äthylalkohol hatte (Fig. 2).

Nach der obenerwähnten Methode wurde auch der übrigbleibende Temperatureffekt von Erythrosin festgestellt. (Fig. 2 und Tabelle 3).

II. Bei derselben Grundannahme wurde die Polarisation in einer Reihe von Alkoholen gemessen: 1. für die Temperatur 18°, 2. für die

Temperatur 50°. Beide Beobachtungsreihen sind graphisch dargestellt (Fig. 3 und 4), als Abszisse war wie früher die Zähigkeit aufgetragen. Die Differenz der Ordinaten der Kurven, die 18 und 50° C entsprechen, gibt für die gleiche Zähigkeit den übrigbleibenden Temperatureffekt, der dem Temperaturintervall von etwa 30° C entspricht.

Auf diese Weise ist der übrigbleibende Temperatureffekt für Farbstoffe Erythrosin und Rosa Bengale festgestellt. Die Resultate sind in der Fig. 3 und 4, sowie auch in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Einfluß der Konzentrationsänderung von 10^{-3} bis 3.10^{-7} g/cm³ auf den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes der Farbstofflösungen untersucht.

Die Vergrößerung der Konzentration ruft in allen Farbstoffen ein bedeutendes Sinken des Polarisationsgrades hervor.

Teilweise, aber nicht im ganzen Betrage, ist dies Sinken durch das Auftreten der sekundären Fluoreszenz zu erklären. Resultate sind in der Tabelle 1 und Fig. 1 angegeben.

2. Es wurde ein Einfluß der Wellenlänge des erregenden Lichtes auf den Polarisationsgrad gefunden. Der Einfluß ist kein allgemeiner: von vier untersuchten Farbstoffen ist er nur in zwei Fällen gefunden. Der Polarisationsgrad wächst diesenfalls mit der Wellenlänge an. Die Resultate befinden sich in Tabelle 2.

3. Es hat sich gezeigt, daß Rhodamin *B* extra, das früher eine Ausnahme bildete, bei kleinen Konzentrationen dieselbe Polarisationsgrenze wie die anderen Farbstoffe erreichen kann.

4. Außer einem indirekten Einfluß durch die Änderung der Zähigkeit des Lösungsmittels übt die Temperatur noch eine andere depolarisierende Wirkung auf das Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen aus. Die Resultate sind in Tabelle 3 und in den Fig. 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts ausgeführt. Ich spreche hiermit dem Direktor des Instituts, Herrn Professor P. P. Lasareff, meinen verbindlichsten Dank für die Bereitwilligkeit aus, mit der er mir die vorhandenen Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung stellte. Herrn Professor S. I. Wawilow danke ich herzlich für sein beständig reges Interesse an meiner Arbeit.

Zusatz. Schon nachdem diese Abhandlung zum Drucke vorbereitet war, wurde mir die neulich erschienene Arbeit von E. Gaviola und P. Pringsheim[1]) bekannt, die auch die Frage des Einflusses der Konzentration auf die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen behandelt und deren Ergebnisse mit denen meiner Arbeit einigermaßen zusammenfallen. Die obengenannten Verfasser arbeiten aber im Konzentrationsintervall von ungefähr 10^{-1} bis 3.10^{-5} g/cm³, während meine Versuche das Intervall von 10^{-3} bis 3.10^{-7} betreffen. Es gelang mir dadurch, den reinen Konzentrationseffekt von der depolarisierten Beimischung der sekundären Fluoreszenz zu trennen.

Was den Grenzwert des Polarisationsgrades betrifft, so bemühte ich mich, mich dem einfachsten theoretischen Werte 50 Proz. anzunähern; es gelang mir das aber bis heute nicht, obwohl ich andere, sehr zähe Medien gebraucht hatte (z. B. Rizinusöl). Die größten Werte, die ich in einigen Versuchen erhalten habe, sind 38 bis 39 Proz.

Die systematischen Fehler der Messungen mit der Savartschen Platte wurden mir auch früher durch einen empirischen Vergleich mit dem Cornuschen Polarimeter bekannt; deswegen gerade wurde bei diesen Versuchen das letztgenannte Instrument gebraucht. Es sei bemerkt, daß die Abweichungen der berechneten Werte des Polarisationsgrades von den wirklichen im Falle der Savartschen Platte die sonderbaren Ergebnisse der Messungen verschiedener Forscher im Falle der Erregung mit polarisiertem und natürlichem Lichte, die in unserer früheren Arbeit angedeutet wurden, genügend erklären.

[1]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924.

Über weiche Atomstrahlen.

Von **Theodor Volmer** in Münster i. W.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1924.)

Eine Reihe von Salzen senden bei verhältnismäßig niedriger Temperatur positive Ladungen aus. Es wird e/m bestimmt und bewiesen, daß die Strahlen aus den Metallatomen der betreffenden Salze bestehen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat O. Gossmann[1]) nachgewiesen, daß eine große Anzahl von Salzen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (bis 450°) positive Ladungen aussenden. Sättigung trat bei kleinen Spannungen ein, z. B. bei einem Druck von 5 mm vielfach schon bei 2 Volt. Dies deutete darauf hin, daß wir es hier mit weichen positiven Strahlen zu tun haben. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Gerhard Schmidt habe ich untersucht, ob dies tatsächlich der Fall ist, und ob dieselben aus Atomstrahlen der betreffenden Substanzen bestehen. Zu dem Zweck wurde e/m bestimmt.

Die angewandte Methode war der von Lenard für Photoelektronen angegebenen nachgebildet. Das Versuchsrohr (Fig. 1) bestand aus Glas; es hatte einen Innendurchmesser von 3,5 cm und war 15 cm lang. Im Innern legte sich eng an die Wandung ein Kupferdrahtnetz, das durch einen durch den Fortsatz A eingekitteten Kupferdraht mit der Erde verbunden war und zum elektrostatischen Schutze diente. Zur Evakuierung diente eine Molekularluftpumpe von Gaede. Unten an dem Versuchsrohr war ein Rohr B angeblasen, das in einen Schliff C endete. In diesen konnte das Glasrohr D, welches das zu untersuchende Salz enthielt, eingeführt werden. Letzteres ist in Fig. 2 besonders wiedergegeben. In das Glasrohr D war das engere Glasrohr E eingekittet. Durch E gingen, voneinander isoliert, die beiden dicken Kupferdrähte e_1 und e_2, an die oben ein 0,15 mm dicker, etwa 10 cm langer Platindraht gelötet war, der als Heizdraht diente. Dieser war um ein Porzellanröhrchen von 2 mm Durchmesser gewunden.

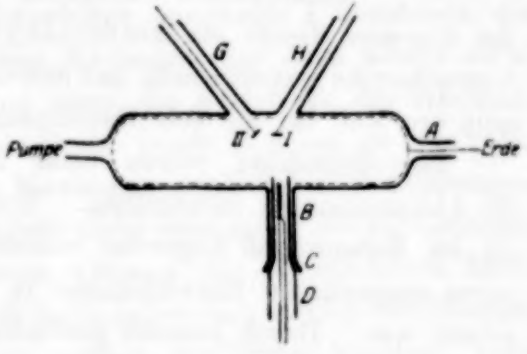


Fig. 1.

[1]) Gossmann, ZS. f. Phys. **22**, 273, 1924.

Über das Porzellanröhrchen wurde ein beiderseitig offenes, enges Glasröhrchen F gestülpt, so daß dessen obere Öffnung 3 mm über das obere Ende des Porzellanröhrchens hinausragte. Das Röhrchen F bewirkte, daß der von dem Platindraht ausgehende Ionenstrom konzentriert wurde.

Fig. 2.

Die Substanz wurde auf den Platindraht gebracht, entweder durch Eintauchen des Porzellanröhrchens in die flüssige Substanz oder dadurch, daß diese im gepulverten Zustande zwischen das Porzellan- und das umschließende Glasröhrchen gebracht wurde. Die Kupferdrähte e_1 und e_2 waren mit der Heizbatterie verbunden; außerdem konnte an sie noch eine Spannung gelegt werden. Dem Heizdraht stand in 8 mm Entfernung die Sonde I gegenüber; 8 mm seitlich von der Sonde I war die Sonde II angebracht. Beide Sonden bestanden aus runden Messingscheiben von 3 mm Durchmesser. Von den beiden Sonden führten isoliert und elektrostatisch geschützt zwei Kupferdrähte durch die unter gleichem Winkel an das Versuchsrohr angesetzten Fortsätze G und H zu einem Quecksilberumschalter; dieser war so eingerichtet, daß die eine Sonde stets geerdet war, wenn die andere mit dem Elektrometer verbunden war und umgekehrt. Zur Messung des Stromes diente ein Dolezalekscher Elektrometer, das vor jeder Versuchsreihe geeicht wurde und dessen Empfindlichkeit etwa 1500 Skalenteile pro Volt bei 20 Volt Nadelspannung betrug.

Der Heizstrom wurde einer isoliert aufgestellten Batterie von 30 Akkumulatoren entnommen. Zur Messung des Heizstromes diente ein im Nebenschluß liegendes isoliertes Galvanometer, das zum Schutz gegen magnetische Einwirkungen in einem Kasten aus Eisenblech aufgebaut war. Durch passend geschaltete, ebenfalls isolierte Widerstände konnte der Heizstrom vom Beobachtungsort aus sehr genau eingestellt werden. Die Eichung des Heizstromes, die im Vakuum stattfand, geschah durch Beobachten des Galvanometerausschlags im Augenblick des Schmelzens verschiedener Salze, deren Schmelzpunkt genau bekannt war.

Das Versuchsrohr befand sich zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten derart, daß die Kraftlinien das Rohr senkrecht zur Längsrichtung durchsetzten. Die Pole waren abgeplattet, so daß das Magnetfeld homogen war, und hatten einen Abstand von 5 cm. Das Magnetfeld wurde auf zweierlei Weise geeicht: 1. mit Hilfe der Wismutspirale und 2. durch Induktion, indem ein kleiner ebener Leiter von bekannter Windungsfläche aus dem Magnetfeld plötzlich herausgezogen

wurde. Auf diese Weise wurde die Beziehung zwischen dem durch den Magneten geschickten Strom und der Feldstärke festgestellt.

Vor jedem Versuche wurde das Versuchsrohr auf elektrostatische Einflüsse und Verunreinigungen, die auf dem Platindraht bzw. in und auf der Porzellanröhre sich befinden konnten, untersucht; der Platindraht, sowie das Porzellanröhrchen waren vorher durch Erhitzen in HNO_3 und nachheriges Ausglühen sorgfältig gereinigt. Bei jeder neuen Substanz wurde der Platindraht und das das Porzellanröhrchen umgebende Glasröhrchen erneuert. War Substanz auf den Draht gebracht, so wurde nach Evakuierung der Heizstrom eingeschaltet. Die Sonde I war mit dem Elektrometer verbunden, während die Sonde II geerdet war. Darauf wurde der Heizstrom so lange reguliert, bis sich passende Ausschläge ergaben — mit Steigerung der Temperatur wachsen die Ausschläge stark an. Jetzt wurde der Heizdraht so lange auf derselben Temperatur gehalten, bis die Elektrometerausschläge der Sonde I konstant wurden, was gewöhnlich mindestens eine halbe Stunde dauerte, öfters aber auch viel länger. Darauf wurde der Elektrometerausschlag der Sonde II gemessen. Hierauf wurde der Magnet eingeschaltet und abwechselnd die Ausschläge der Sonde I und II abgelesen. Es ergab sich dann, daß wenn der von dem Heizdraht ausgehende Ionenstrom die Sonde I symmetrisch traf, bei Steigerung des Magnetfeldes die Ausschläge der Sonde I abnahmen, die der Sonde II zunahmen bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Die Hauptaufgabe bestand darin, die Feldstärke der Maximalausschläge sowohl der Sonde I als auch der Sonde II genau zu ermitteln. Es wurden daher in der Nähe des Maximums möglichst viel Ablesungen gemacht. Die Versuche waren insofern nicht ohne große Schwierigkeiten, als es nur selten gelang, den Strom während der erforderlichen Beobachtungszeit konstant zu halten. Oft nahm selbst nach vier bis fünf Stunden der Strom noch ab[1]). War dann endlich der Strom konstant, dann waren die Ausschläge häufig zu klein, weil das Salz zum bei weitem größten Teil verdampft war oder sich zersetzt hatte, oder weil, wie in einer anderen Arbeit gezeigt werden wird, der Platindraht vergiftet war. Wie G. C. Schmidt und R. Walter bewiesen, werden die Ausschläge selbst bei Vorhandensein von genügend Salz stets mit der Zeit kleiner, auch bei Salzen, die sich bei diesen Temperaturen nicht zersetzen.

Zur Berechnung von e/m dienten die bekannten Formeln

$$^1/_2 m v^2 = e V,$$

[1]) Vgl. G. C. Schmidt und R. Walter, Ann. d. Phys. **72**, 585, 1923.

wo m die Masse, v die Geschwindigkeit, e die Ladung und V die Potentialdifferenz bedeuten. Unter Einwirkung des Magnetfeldes von der Stärke H krümmt sich die Bahn des sich bewegenden Teilchens; die Zentrifugalkraft hält dann der ablenkenden Kraft des Magnetfeldes das Gleichgewicht, und es ist daher

$$Hev = \frac{mv^2}{r}.$$

Aus diesen beiden Formeln ergibt sich

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{r^2 H^2}.$$

In dieser Formel muß bei unseren Versuchen die an den Heizdraht angelegte Spannung V bei der Rechnung um etwa 1 Volt erhöht werden, da, wie Gossmann[1]) nachgewiesen hat, die Emission der positiven Ladungen bei ungefähr — 1 Volt beginnt.

Es wurden folgende Substanzen untersucht: Cadmiumjodid, Cadmiumnitrat, Cadmiumchlorid, Zinkchlorid, Kupferjodid, Bleibromid, Natriumnitrat und Calciumfluorid. Die Beobachtungsreihen mit den Nitraten scheiterten, weil diese Substanzen sich zu stark zersetzten und daher keine genügend lange anhaltenden konstanten Ausschläge erhalten wurden. Sämtliche Versuche fanden im Hochvakuum statt. Bei weitem die meisten Versuche wurden mit CdJ_2 ausgeführt, da dieses Salz sich leicht rein darstellen läßt und sich, wie G. C. Schmidt und R. Walter[2]) bewiesen, nicht zersetzt. Bei anderen Substanzen waren bei den verhältnismäßig niedrigen angewandten Temperaturen die Ströme zu schwach, um genaue Resultate zu liefern, z. B. bei $BaCl_2$. Höhere Temperaturen anzuwenden, hatte ich Bedenken, da dann leicht das Metall Elektronen abgibt.

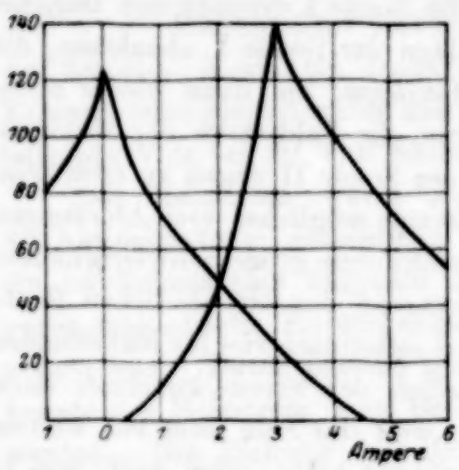


Fig. 3.

Die Fig. 3 gibt einen Versuch mit CdJ_2 wieder. Hier liegt das Maximum bei der Sonde II etwas höher als bei Sonde I, was sich leicht daraus erklärt, daß Teile des Strahls etwas diffus waren, die später durch

[1]) Gossmann, l. c.
[2]) G. C. Schmidt und R. Walter, l. c., S. 573.

das magnetische Feld fester zusammengehalten wurden. Gewöhnlich war der maximale Strom an Sonde II kleiner als an I.

Die ersten Messungen wurden mit einer Spannung von 2 Volt ausgeführt; hierzu mußte bei der Berechnung aus den oben angeführten Gründen noch 1 Volt hinzugefügt werden. Unter Zugrundelegung dieses Wertes erhielt ich

$$(e/m)_{CdJ_2} = 176{,}3.$$

Da, wie bekannt, für ein elektrolytisches Wasserstoffion

$$(e/m)_H = 9{,}5 \cdot 10^3$$

ist, so folgt

$$\frac{m_{Cd}}{m_H} = 54.$$

Das Atomgewicht des Cadmiums ist 112,4; da es zweiwertig ist, so kommt das Äquivalentgewicht 56,2 dem eben gefundenen Wert 54 sehr nahe. Die von dem CdJ_2 ausgehenden positiven Strahlen bestehen somit aus Cd-Ionen.

Da die Einführung des Wertes von 1 Volt für die Erstenergie nicht ganz sicher ist — bei höheren Temperaturen sind größere Spannungen nötig, um den positiven Strom zu unterdrücken —, wurden noch Versuche mit 4 und 8 Volt Spannungen ausgeführt. Bei der Berechnung wurde dann wieder 1 Volt hinzuaddiert. Es ergaben sich

$$(e/m)_{CdJ_2} = 165{,}7,$$

$$\frac{m_{Cd}}{m_H} = 57{,}3,$$

und

$$(e/m)_{CdJ_2} = 162{,}4,$$

$$\frac{m_{Cd}}{m_H} = 58{,}4.$$

Die Mittelwerte sind

$$(e/m)_{CdJ_2} = 168,$$

$$\frac{m_{Cd}}{m_H} = 56{,}6.$$

Die letzte Zahl stimmt mit der berechneten 56,2 sehr gut überein.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Meßresultate. Sie enthält in der ersten Kolumne das angewandte Salz, unter V steht die angewandte Spannung.

Tabelle 1.

Substanz	V	e/m	$\frac{m}{m_H}$	Mittel	Äquivalentgewicht
CdJ_2	2	176,3	54	56,6	56,2
„	4	165,7	57,3		
„	8	168	56,6		
$CdCl_2$	2	166,4	57,1	57,1	56,2
CuJ_2	2	305	31,1	31,9	31,8
„	8	291	32,7		
$ZnCl_2$	2	293	32,4	32,4	32,7
„	2	293	32,4		
$PbBr_2$	2	87,6	108,4	108,4	103,6
$CaFl_2$	2	463,6	20,5	20,5	20,04

Aus diesen Messungen geht hervor, daß die angeführten Salze positive Atomstrahlen aussenden.

Eine zusammenfassende Darstellung der Emission von positiven Ladungen durch Salze soll demnächst erscheinen.

Zusammenfassung: Es wird e/m für eine Reihe von Salzen, welche bei niedriger Temperatur positive Ladungen aussenden, gemessen und nachgewiesen, daß diese Salze positive, leicht ablenkbare Atomstrahlen emittieren.

Münster i. W., Physikal. Institut, 10. Juni 1924.

Über eine Abänderung der formalen Regeln der Quantentheorie beim Problem der anomalen Zeemaneffekte.

Von **W. Heisenberg** in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 13. Juni 1924.)

In der Arbeit wird der Versuch gemacht, durch eine einfache Erweiterung der quantentheoretischen Regeln zu einer formalen Beschreibung eines Teiles derjenigen Erscheinungen zu gelangen, die bei der Kopplung mehrerer Elektronen auftreten. Insbesondere wird gezeigt, daß die Widersprüche gegen das Aufbauprinzip hinsichtlich der statistischen Gewichte, sowie die „Permanenzgesetze" der Zeemaneffekte sich kaum anders deuten lassen, als durch die Annahme, daß die Kopplungsenergie nicht durch eine, sondern durch ein Paar von Quantenzahlen definiert ist.

Einleitung. Seitdem das empirische Material [1]) bei den anomalen Zeemaneffekten durch Landé [2]) entsprechend den bisherigen quantentheoretischen Prinzipien systematisch geordnet und in Formeln gebracht wurde, stellte es sich immer klarer heraus, daß eine Erklärung der Erscheinungen des anomalen Zeemaneffekts tiefgreifende Änderungen in unseren quantentheoretischen Vorstellungen mit sich bringen müsse [3]). Besonders eindrucksvoll zeigt sich dies im Versagen des Aufbauprinzips hinsichtlich der statistischen Gewichte von Atomrest und Elektron [4]).

Obwohl wir von einer wirklichen Aufklärung der beim Zeemaneffekt auftretenden grundsätzlichen Schwierigkeiten weit entfernt sind, scheint es doch, als ob sich ein ausgesprochener Fortschritt in formaler Hinsicht erzielen ließe, wenn man die Regeln der Quantentheorie in einfacher Weise abändert. Wir wollen zeigen, daß wir durch eine solche Abänderung zu einer Beschreibung nicht nur des Aufbauprinzips, sondern auch der Landéschen g-Werte, sowie der für die anomalen Zeemaneffekte so charakteristischen Permanenzgesetze [5]) gelangen können [6]).

---

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923; ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923.

[2]) A. Landé, ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921; Phys. ZS. **22**, 417, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 398, 1921; **11**, 353, 1922; **15**, 189, 1923 (im folgenden als Landé I zitiert); **16**, 391, 1923; **17**, 292, 1923; **19**, 112, 1923 (im folgenden als Landé II zitiert).

[3]) A. Landé, Phys. ZS. **24**, 441, 1923.

[4]) N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.

[5]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923; Landé II und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **8**, 273, 1922.

[6]) Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Prof. Bohr für die vielfache Förderung, die ich aus seinen Ratschlägen erfahren habe, den herzlichsten Dank auszusprechen.

§ 1. Formulierung des neuen Quantenprinzips. Zu der in Rede stehenden Erweiterung der Quantenregeln wird man unmittelbar durch eine Betrachtung der Landéschen g-Formel [1]) geführt. Wir benutzen die Bezeichnungen und Numerierungen von Landé: $R =$ Impuls des Atomrests, $K =$ Impuls des äußeren Elektrons, $J =$ Gesamtimpuls des Atoms. Dann ist

$$g = 1 + \frac{(J+\tfrac{1}{2})(J-\tfrac{1}{2}) + R^2 - K^2}{(J+\tfrac{1}{2})(J-\tfrac{1}{2})}. \tag{1}$$

Nach dem Aufbauprinzip ist ferner zu erwarten, daß sich der Wert J als Impuls des Atomrests im Atom mit nächsthöherer Elektronenzahl wiederfindet. Es zeigt sich aber, daß sich im Spektrum des nächsten Atoms zwei Multiplettsysteme mit dem R-Impuls $J+\frac{1}{2}$ und $J-\frac{1}{2}$ finden. So kommt man fast zwangläufig dazu, einem Wert der Kopplungsenergie nicht die Impulsquantenzahl J, sondern die beiden Zahlen $(J+\frac{1}{2}, J-\frac{1}{2})$ zuzuordnen, denn sowohl in der g-Formel, wie in den R-Impulsen des nächsthöheren Elements tritt statt J immer das Paar $(J+\frac{1}{2}, J-\frac{1}{2})$ auf. Indem wir alle Betrachtungen über den physikalischen Sinn des folgenden Formalismus auf später verschieben, schreiben wir die neue Quantenregel hin:

Ein bestimmter Wert der von der Kopplung zwischen Elektron und Atomrest herrührenden Energie ist nicht, wie bisher angenommen, mit einem Wert J der Gesamtimpulsquantenzahl, sondern mit zwei solchen Werten ($J+\frac{1}{2}$, $J-\frac{1}{2}$ in unserer Numerierung) verknüpft. Er wird berechnet, indem man in der Formel (wir definieren eine Integralinvariante F als $F = \int H\,dJ$)

$$H = \frac{\partial F}{\partial J} \tag{2}$$

den Differentialquotienten der rechten Seite durch die Differenz $\Delta F = F(J+\frac{1}{2}) - F(J-\frac{1}{2})$ ersetzt. Die so erhaltene Energie der quantenmechanischen Kopplung (sie heiße H_{qu} im Gegensatz zu H_{kl}) genügt also der Gleichung

$$H_{qu} = F(J+\tfrac{1}{2}) - F(J-\tfrac{1}{2}) = \Delta F = \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} H_{kl}\,dJ. \tag{3}$$

Um die formale Analogie dieser Regel zur Frequenzbedingung hervorzuheben, schreiben wir die letztere hier an:

$$\nu_{qu} = \Delta H = \int \nu_{kl}\,dJ_k. \tag{4}$$

[1]) Landé I.

Aus der Form (3) der neuen Quantenregel erkennt man einerseits, daß im Grenzfall hoher Quantenzahlen H_{qu} und H_{kl} genähert gleich werden, andererseits sieht man, daß H_{qu} formal einfach durch Mittelung von H_{kl} erhalten werden kann.

Wir wollen jetzt zeigen, daß wir auf Grund des von Landé[1]) und Pauli[2]) behandelten Ersatzmodells zu den richtigen g-Werten und dem Permanenzgesetz gelangen.

§ 2. Das Ersatzmodell. Im folgenden bedeute k den Impuls des äußeren Elektrons, r den des Atomrests, m die Komponente des Gesamtimpulses in der Feldrichtung (äußeres Feld $= H$), p_r und p_k die Komponenten von r bzw. k in der Feldrichtung, j den Gesamtimpuls, φ_r, φ_k, ψ die zu p_r, p_k und j gehörigen Winkel. Es bedeuten also φ_r und φ_k die Azimute von r und k um die Feldrichtung, ψ den Winkel zwischen der (r-k-j)-Ebene und der (jH)-Ebene. Mit Pauli (l. c.) nehmen wir für unser Modell an, daß der Atomrest doppelten Magnetismus besitze. Die großen Buchstaben R, K, J gebrauchen wir für die zu r, k und j gehörigen Quantenzahlen. Die Stärke des äußeren Magnetfeldes werde durch die Larmorfrequenz $\mathfrak{o}$ charakterisiert. Bei allen Impulsen lassen wir der Einfachheit halber einen Faktor $h/2\pi$ weg, damit sie von der Dimension einer reinen Zahl werden.

Das durch das Ersatzmodell gegebene mechanische Problem ist bereits ausführlich von Pauli (l. c.) behandelt worden. Wir wiederholen im folgenden nur die für uns wichtigen Einzelheiten der Rechnung.

Zur mathematischen Behandlung kann man zwei Sorten von Variabeln benutzen:

I. r, k, m, j und ψ

oder II. r, k, m, p_k und $(\varphi_k - \varphi_r)$

bzw. r, k, m, p_r und $(\varphi_r - \varphi_k)$.

In beiden Fällen haben wir ein Problem von einem Freiheitsgrad mit den konjugierten Variabeln I. j und ψ oder II. p_k und $(\varphi_k - \varphi_r)$ bzw. p_r und $(\varphi_r - \varphi_k)$. Die Variabelnreihe I. ist dem Falle eines schwachen äußeren Feldes, die Reihe II. dem Falle mittlerer und starker Felder mehr angemessen.

Die Gesamtenergie des Atoms im äußeren Felde setzt sich aus drei Teilen zusammen: der Wirkung von H auf das äußere Elektron $k \cdot \cos(kH)\,\mathfrak{o} \cdot h$, auf den Atomrest $2 \cdot r \cdot \cos(rH)\,\mathfrak{o} \cdot h$ und der Wechselwirkung zwischen Elektron und Atomrest. Die letztere Wechselwirkung

[1]) Landé II.

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1924, im folgenden als Pauli, l. c. zitiert.

muß bekanntlich angenähert dem Kosinus zwischen r und k proportional gesetzt werden, wenn man die richtigen sogenannten „Intervallproportionen“ [1]) erhalten will. Wir werden jedoch diese Annahme zunächst noch nicht machen, um zu zeigen, daß die g-Werte, sowie das Permanenzgesetz, von dieser Annahme unabhängig sind.

Die Hamiltonsche Funktion H des zugrundegelegten Modells lautet also in den Variabeln I:

$$\frac{1}{h}\cdot H = \mathfrak{o}\cdot\left\{m\left(2\frac{j^2+r^2-k^2}{2j^2}+\frac{j^2+k^2-r^2}{2j^2}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{\cos\psi}{2j^2}\sqrt{(j^2-m^2)\,[(k+r)^2-j^2]\,[j^2-(k-r)^2]}\right\}+f\left(\frac{j^2-k^2-r^2}{2kr}\right) \quad (5)$$

Es ist nämlich

$$\cos(kj)=\frac{j^2+k^2-r^2}{2kj},\quad \cos(rj)=\frac{j^2+r^2-k^2}{2rj},$$
$$\cos(kr)=\frac{j^2-k^2-r^2}{2kr},\ \cos(jH)=\frac{m}{j}\ \text{und}$$
$$\cos(kH)=\cos(jH)\cos(jk)-\sin(jH)\sin(jk)\cos\psi$$
$$\cos(rH)=\cos(jH)\cos(jr)-\sin(jH)\sin(jr)\cos\psi.$$

In den Variabeln II wird

$$\cos(rH)=\frac{p_r}{r},\ \cos(kH)=\frac{p_k}{k},$$
$$\cos(rk)=\cos(rH)\cos(kH)+\sin(rH)\sin(kH)\cos(\varphi_r-\varphi_k),$$

also

$$\frac{1}{h}H=(2p_r+p_k)\,\mathfrak{o}\,.\,h+f\left(\frac{p_r}{r}\cdot\frac{p}{k}+\frac{\sqrt{r^2-p_r^2}}{r}\frac{\sqrt{k^2-p_k^2}}{k}\cos(\varphi_r-\varphi_k)\right)$$
$$=(p_r+m)\,\mathfrak{o}h+f\left(\frac{p_r}{r}\frac{m-p_r}{k}+\frac{\sqrt{r^2-p_r^2}}{r}\frac{\sqrt{k^2-(m-p_r)^2}}{k}\cos\chi\right), \quad (6)$$

wobei $\chi=\varphi_r-\varphi_k$ zu p_r kanonisch konjugiert ist.

Führen wir jetzt die Phasenintegrale ein:

$$\frac{1}{2\pi}\oint j\,d\psi=J,\qquad \frac{1}{2\pi}\oint p_r\,d\chi=P_r,$$

so ergibt sich zunächst durch einfache störungstheoretische Betrachtungen [2]) aus (5) für $\mathfrak{o}\ll f$ (schwaches Magnetfeld):

$$H=f\left(\frac{J^2-K^2-R^2}{2KR}\right)+\left[1+\frac{J^2+R^2-K^2}{2J^2}\right]M\,\mathfrak{o}h+\mathfrak{o}^2\ldots \quad (7)$$

---

[1]) Vgl. Landé I und W. Heisenberg, l. c.

[2]) Siehe z. B. N. Bohr, On the Quantum theory of Line-spectra, part II.

und aus (6) für $\mathfrak{o} \gg f$ (starkes Magnetfeld):

$$H = (P_r + M)\,\mathfrak{o}\,.\,h$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\chi\,.\,f\left(\frac{P_r}{R}\,\frac{M-P_r}{K} + \frac{\sqrt{(R^2-P_r^2)[K^2-(M-P_r)^2]}}{R\,.\,K}\cos\chi\right). \quad (8)$$

Die beiden Phasenintegrale J und P_r sind naturgemäß zur Festlegung der stationären Zustände völlig gleichwertig, nach allgemeinen mechanischen Sätzen können sie sich nur um ganzzahlige Vielfache von M, R und K unterscheiden.

Auf die Frage der Zuordnung der einzelnen Werte J zu denen von P_r wollen wir hier nicht eingehen, da diese Frage eben den Gegenstand der oben zitierten Arbeit von Pauli bildet.

Um das Rechenschema von § 1, Gleichung (3) anzuwenden, bilden wir jetzt die Funktion

$$F = \int H\,dJ \text{ bzw. } = \int H\,dP_r.$$

Es wird für $\mathfrak{o} \ll f$ nach (7)

$$F = \int f\left(\frac{J^2-K^2-R^2}{2\,K\,.\,R}\right)dJ + \left(J + \frac{J^2+K^2-R^2}{2\,J}\right)M\,\mathfrak{o}\,h, \quad (9)$$

und nach (8) für $\mathfrak{o} \gg f$

$$F = \left(M\,P_r + \frac{P_r^2}{2}\right)\mathfrak{o}\,.\,h$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\int dP_r \int_0^{2\pi} d\chi\, f\left(\frac{P_r}{R}\,\frac{M-P_r}{K} + \frac{\sqrt{(R^2-P_r^2)[K^2-(M-P_r)]}}{R\,.\,K}\cos\chi\right). \quad (10)$$

Wird speziell die Wechselwirkung zwischen Elektron und Atomrest proportional mit dem Kosinus zwischen R und K angesetzt, so vereinfachen sich die Formeln (9) und (10):

$$f\left(\frac{J^2-K^2-R^2}{2\,K\,R}\right) = \omega\,.\,\frac{J^2-K^2-R^2}{2\,K\,R}\,.\,h;$$

für $\mathfrak{o} \ll \omega$:

$$F = \frac{\frac{1}{3}J^3 - J(K^2+R^2)}{2\,K\,R}\,\omega\,.\,h + \left(J + \frac{J^2+K^2-R^2}{2\,J}\right)M\,\mathfrak{o}\,.\,h \quad (11)$$

und für $\mathfrak{o} \gg \omega$:

$$F = \left(M\,P_r + \frac{P_r^2}{2}\right)\mathfrak{o}\,.\,h + \frac{P_r^2\left(M - \frac{2}{3}P_r\right)}{2\,R\,K}\,\omega\,.\,h. \quad (12)$$

§ 3. Quantentheoretische Deutung nach § 1 und Vergleich mit den empirischen Formeln. Ein Vergleich von (1) und (7) lehrt, daß wir nach Formel (3) zu den richtigen g-Werten kommen, wenn wir für K, R, M die Landésche Numerierung beibehalten — also

$$K = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \cdots$$

für s-, p-, d-, b- ... Term;

$$R = \frac{1}{2}, \frac{2}{2}, \frac{3}{2}, \frac{4}{2} \cdots$$

für Singlett-, Dublett-, Triplett-, Quartett- ... Systeme. Der Quantenzahl J aber müssen wir statt des Landéschen Wertes J_0 die zwei Werte $J_0 + \frac{1}{2}$, $J_0 - \frac{1}{2}$ zuschreiben.

Z. B. hätten wir im Falle der Dubletts $R = 1$:

	s-Term	p_1-, p_2-Term	d_1-, d_2-Term
R	1	1	1
K	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
J	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$

Die so entstehende Normierung des J und M hat offenbar große formale Vorzüge vor der bisher notwendigen: Die vektorielle Zusammensetzung von K und R zu J liefert bekanntlich die Beziehung:

$$|K - R| \leqq J \leqq |K + R|. \tag{13}$$

In dieser Beziehung mußten bisher die den Gleichheitszeichen entsprechenden Parallelstellungen ausgeschlossen werden, um zur richtigen Anzahl der Niveaus zu gelangen, was entweder durch geeignete Numerierung von J (so, daß $J_{max} = |K + R - \frac{1}{2}|$ war) oder durch Zusatzverbote erreicht wurde. In der Sommerfeldschen[1]) Numerierung traten diese Schwierigkeiten nicht auf, doch entzieht sich die Sommerfeldsche Numerierung, da sie den Impuls des Grundzustandes mit dem der Anregung zusammensetzt, in dieser Form der modellmäßigen Deutung.

Analoge Schwierigkeiten herrschten bei der Normierung von M insofern, als die Parallelstellung $M = J$ in der bisher üblichen Nume-

[1]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **78**, 32, 1923; Phys. ZS. **24**. 360, 1923.

rierung ausgeschlossen war. Bei der hier vorgeschlagenen Erweiterung der Quantenprinzipien ergibt sich von selbst, daß J sämtliche Werte

$$K+R,\ K+R-1\ \ldots\ |K-R|,$$

und ebenso M sämtliche Werte

$$J,\ J-1,\ \ldots\ -J$$

annehmen kann, wie es zunächst zu erwarten war.

Die Anzahl der möglichen Energieniveaus ist nämlich nach § 1 um Eins kleiner als die Anzahl der möglichen J-Werte. Daraus ergibt sich dann die richtige Anzahl der Aufspaltungsterme.

An einem Beispiel soll dieser Sachverhalt klargelegt werden:

Wir betrachten den p-Term eines Triplettsystems, bei welchem das Kosinusgesetz, also Gleichung (11) und (12) gilt.

Es ist dann $R=\frac{3}{2}$, $K=\frac{3}{2}$ $(\mathfrak{o}\ll\omega)$:

		$F(J,M)$	H_{qu}	$\Delta\nu$ für $\mathfrak{o}=0$
p_1	$J=3$	$-\omega h+\frac{9}{2}M\mathfrak{o}h$	$\frac{11}{27}\omega h+\frac{3}{2}M\mathfrak{o}h$	$\frac{24}{27}\omega h$
	$J=2$	$-\frac{38}{27}\omega h+3M\mathfrak{o}h$		
p_2	$J=2$	$-\frac{13}{27}\omega h+\frac{3}{2}M\mathfrak{o}h$		
	$J=1$	$-\frac{25}{27}\omega h+\frac{3}{2}M\mathfrak{o}h$		$\frac{12}{27}\omega h$
p_3	$J=0$	$0\,.\,\omega h+0\,.\,M\mathfrak{o}h$	$-\frac{25}{27}\omega h+\frac{3}{2}M\mathfrak{o}h$	

wobei die zugehörigen möglichen M-Werte aus folgendem Schema hervorvorgehen:

p_1	$J=3$	$M=-3$	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
	$J=2$	$M=$	-2	-1	0	$+1$	$+2$	
p_2	$J=1$	$M=$		-1	0	$+1$		
p_3	$J=0$	$M=$			0			

Man erkennt hieraus: Wir erhalten drei p-Terme, wie es sein muß, wobei M im oberen bis 2, im zweiten bis 1 und im untersten „bis 0“ laufen kann. Auch das Verhältnis der $\Delta\nu$ ergibt sich bei Annahme des „Kosinusgesetzes“ richtig zu 2 : 1. Aus (11) folgt die Landésche Erweiterung des Gesetzes der Intervallproportionen auf beliebige Multipletts natürlich ganz allgemein.

Auch im Falle starker Felder weicht die von uns zu wählende Normierung der P_r von der bisherigen ab. Es ist auch hier die Parallelstellung $R \parallel H$ erlaubt, P_r nimmt die Werte an:

$$R,\ R-1,\ \ldots\ -(R-1),\ -R.$$

§ 4. Die Permanenzprinzipien. Der Inhalt der sogenannten Summationssätze läßt sich in folgende Behauptung zusammenfassen:

$$\text{Die Summe } \sum_{J_{min}}^{J_{max}} {}_J H_{qu} \text{ ist linear in } \mathfrak{o} \text{ und } \mathfrak{w}.$$

Wir werden zeigen, daß dies unmittelbar aus der Quantenregel von § 1 folgt.

Nach (2) ist nämlich:

$$\sum_{J_{min}}^{J_{max}} {}_J H_{qu} = \int_{J_{min}}^{J_{max}} H_{kl}\, dJ = \int_{J_{min}}^{J_{max}} \int_0^1 H_{kl}\, dJ\, dw. \tag{14}$$

Hierin sei w die zu J konjugierten Winkelvariablen. Wird ferner $w_0 = \frac{\psi}{2\pi}$ gesetzt, so ist nach allgemeinen mechanischen Gesetzen $dJ\,dw = dj\,dw_0$. Aus diesem Grunde läßt sich das Integral (14) verwandeln in ein Integral in der j, w_0-Ebene, erstreckt über das dem Rechteck: $J_{max} \geqq J \geqq J_{min}$, $1 \geqq w \geqq 0$ entsprechende Gebiet[1]). Wir müssen also untersuchen, auf welches Gebiet in der j, w_0-Ebene sich das genannte Rechteck abbildet. Die besonderen Grenzen dieses Rechtecks verursachen, und das ist der wesentliche Punkt des zu führenden Beweises, daß sich das Gebiet: $J_{max} \geqq J \geqq J_{min}$, $1 \geqq w \geqq 0$ genau wieder auf das Rechteck $j_{max} \geqq j \geqq j_{min}$, $1 \geqq w_0 \geqq 0$ abbildet. Aus (5) folgt nämlich, daß $j = j_{max} = \text{const}$ und $j = j_{min} = \text{const}$ Lösungen der Bewegungsgleichungen sind, da für $j = j_{max} = k + r$ und $j = j_{min} = |k - r|$ bzw. $= |m|$ der Faktor von $\cos \psi$ in (5) verschwindet, so daß

$$\frac{dj}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \psi} = 0$$

wird. Also bilden sich die Grenzen $J = J_{max}$ und $J = J_{min}$ auf die Geraden $j = j_{max}$ und $j = j_{min}$ ab. Daß sich aber dann auch das ganze Rechteck $J_{max} \geqq J \geqq J_{min}$, $1 \geqq w \geqq 0$ auf das ganze Rechteck $j_{max} \geqq j \geqq j_{min}$, $1 \geqq w_0 \geqq 0$ abbildet, folgt einfach daraus, daß für beliebige Felder jeder Punkt des letzteren Rechtecks einen reellen Wert

[1]) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn Prof. Born, dem ich hierfür, sowie für viele andere wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet bin.

der Energie, also auch eine mögliche Bewegung liefert. Wir haben aus (5) und (14)

$$\sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} {}_J H_{qu} = \int_{J_{\min}}^{J_{\max}} \int_0^1 H_{kl}\, dJ\, dw = \int_{j_{\min}}^{j_{\max}} \int_0^1 H_{kl}\, dj\, dw_0$$

$$= m\mathfrak{o}h \int_{j_{\min}}^{j_{\max}} dj \left(1 + \frac{j^2 - k^2 + r^2}{2j^2}\right) + h \cdot \int_{j_{\min}}^{j_{\max}} djf\left(\frac{j^2 - k^2 - r^2}{2kr}\right) \quad (15)$$

Die Summe (14) ist tatsächlich linear in $\mathfrak{o}$ und ω. Der Grund der Summationssätze ist nicht, wie vom Verfasser früher l. c. angenommen, physikalischer, sondern mathematischer Natur. Und zwar beruht er wesentlich auf dem Umstand, daß die Grenzwerte von J bzw. M oder P_r den „Parallelstellungen" entsprechen. Dies zeigt besonders deutlich, daß ein künstliches Ausschließen der Parallelstellungen der physikalischen Natur des Problems widersprechen würde.

Mit dem Beweis der Summationssätze sind wir im vorhergehenden zu einer formal sehr einfachen und vollständigen Beschreibung derjenigen anomalen Zeemaneffekte gekommen, die bei schwachen Feldern durch die Landéschen Formeln charakterisiert sind. Ein empirischer Fortschritt ist nur insofern erzielt worden, als es auf Grund von (3), (6) und (10) möglich ist, auch für mittlere Magnetfelder die Linienaufspaltungen auszurechnen.

§ 5. Die physikalische Bedeutung des Formalismus von § 1. So sehr die Regel von § 1 in formaler Beziehung das Problem der Zeemaneffekte vereinfacht, so ungewiß scheint ihre physikalische Deutung. Daß nach § 1 ein Wert der Kopplungsenergie mit zwei Quantenzahlen J, und eine Quantenzahl J in gewisser Weise formal mit zwei Werten der Kopplungsenergie verknüpft ist, scheint zunächst ein Zug der Theorie, der den bisherigen Vorstellungen besonders fremdartig gegenübersteht. Aber vielleicht kann die formale Analogie von (3) zur Frequenzbedingung doch später einen physikalischen Gesichtspunkt zur Deutung von § 1 insofern liefern, als ja das Problem der Kopplung zwischen Elektronen mit der Theorie der Strahlung aufs engste zusammenhängt und wir also darauf gefaßt sein müssen, auch bei der Kopplung auf Wirkungen zu stoßen, die mit der Möglichkeit eines Übergangs von einem stationären Zustand zum anderen verknüpft sind. Umgekehrt kann aber die Regel von § 1, die in ihrer jetzigen Form durchaus den Problemen des anomalen Zeemaneffekts angepaßt scheint, vielleicht die Richtung angeben, in

welcher allgemein die Abänderung der bisherigen Mechanik und die Schaffung einer Quantenmechanik der Systeme mit mehreren Elektronen zu suchen ist.

Der provisorische Charakter der vorhergehenden Rechnungen geht besonders deutlich daraus hervor, daß wir ein von der gewöhnlichen Mechanik abweichendes Ersatzmodell benutzen mußten. In einer endgültigen Theorie der Zeemaneffekte müßten die unmechanischen Eigenschaften unseres Ersatzmodells ebenso, wie etwa die g-Formel in § 3, als Ausfluß der Quantenmechanik erscheinen, die durch die Erhaltung der Stabilität auch bei Kopplung von Elektronen gefordert wird. Zum Erreichen dieses Ziels ist noch kein Schritt getan. Aber man kann vermuten, daß die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die der Deutung der halben Quantenzahlen, der relativistischen Dublettformel und des doppelten Magnetismus entgegenstehen, aus der gleichen Wurzel stammen, wie die durch die g-Formel nach § 1 versuchte Abänderung der Quantenmechanik.

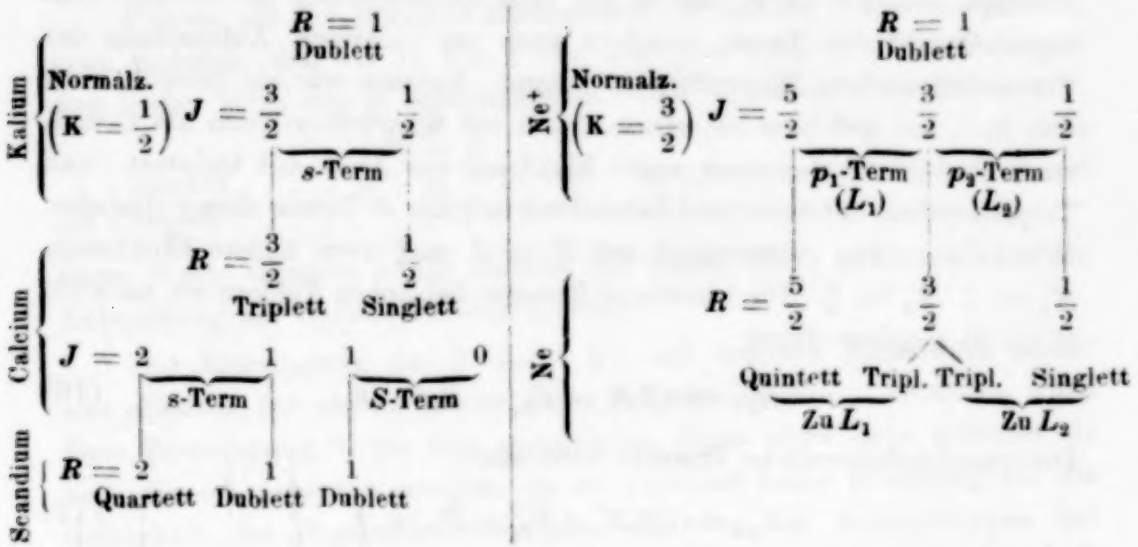
Hierfür sind deutliche Anzeichen vorhanden: Z. B. wird die Ganzzahligkeit der Aufspaltung beim Paschen-Backeffekt (bei ganzzahligem M) dadurch formal hervorgebracht, daß auf die halbzahligen Werte von P_r das Schema von § 1 angewendet wird. Die theoretisch so unbefriedigende Halbzahligkeit von K ferner erhält eine neue Beleuchtung durch die von Landé[1]) untersuchte Tatsache, daß etwa die Niveaus p_1 und p_2, die ihrem ganzen magnetischen Verhalten nach mit $K = \frac{3}{2}$ zu normieren sind, auch im Sichtbaren (wie im Röntgengebiet) ein relativistisches Dublett zu bilden scheinen, das den Werten $K = 2$ und 1 entspricht.

Für den doppelten Magnetismus scheint es bemerkenswert, daß nach § 3 die Anlagerung eines Elektrons mit $K = \frac{1}{2}$ den Magnetismusfaktor 2 nicht ändert. Denn alle s-Terme besitzen wieder, wie der Atomrest, den g-Wert 2.

Die physikalische Deutung der Regel von § 1 spielt auch eine wesentliche Rolle bei der Betrachtung des Aufbauprinzips. Eine exakte Begründung des merkwürdigen Verhaltens der statistischen Gewichte (vgl. Einl.) und der Einstellungsmöglichkeiten bei der Kopplung muß dadurch gegeben werden, daß die Regel von § 1 auf Systeme mit mehreren Elektronen sinngemäß erweitert und dann die Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten untersucht wird. Dies soll für starke Magnetfelder in § 6 versucht werden. Zunächst können wir trotzdem ein Schema anschreiben, das rein formal zeigt, wie das Aufbauprinzip in naturgemäßem Zusammen-

[1]) A. Landé, l. c., ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923 und Naturw. **12**, 332, 1924.

hang steht mit der Regel von § 1. Obwohl wir auch hier auf eine physikalische Deutung zunächst verzichten müssen, so zeigt das folgende Schema doch, wie die Regel von § 1 fast zwangläufig zu denjenigen Aufbaugesetzen führt, die kürzlich Landé und der Verfasser in dieser Zeitschrift angegeben haben.



Der „Verzweigungssatz", von dem in der oben angeführten Arbeit die Rede war, ist direkt äquivalent mit der Regel von § 1. Aber eine eigentliche Begründung dieses Aufbauprinzips, die zugleich das Verhalten der statistischen Gewichte direkt als Wirkung der Quantenmechanik deutet, ist nur möglich durch Betrachtung von Systemen mit mehreren äußeren Elektronen.

§ 6. Mehrere äußere Elektronen. Eine sinngemäße Erweiterung des Prinzips § 1 auf den Fall mehrerer Elektronen ist uns bis jetzt nur in dem einfachsten Falle sehr großer Magnetfelder, d. h. also sehr schwacher Kopplung gelungen. In § 2 haben wir bei schwacher Kopplung das Atom beschrieben durch die Größen r, k, m, und p_k, wobei p_k die Projektion von k auf H bedeutet. Beim Vorhandensein mehrerer äußerer Elektronen beschreiben wir es naturgemäß durch die Größen:

$$r, k_1, k_2 \ldots k_n, m \quad \text{und} \quad p_{k_1}, p_{k_2} \ldots p_{k_n};$$

hierin sollen $k_1, k_2 \ldots k_n$ die Drehimpulse der Elektronen, $p_{k_1}, \ldots p_{k_n}$ deren Projektionen auf H bedeuten. Die quantentheoretische Energie H_{qu} entsteht jetzt — wie früher durch Mittlung über p_k — durch „gleichzeitige" Mittlung über $P_{k_1}, P_{k_2}, \ldots P_{k_n}$. „Gleichzeitig" soll hier bedeuten, daß wir im $P_{k_1}, \ldots P_{k_n}$-Raum mitteln über eine Gerade, die

von einem Punkt etwa mit den Koordinaten $P^0_{k_1}, P^0_{k_2} \dots P^0_{k_n}$ zu einem anderen, z. B. $P^0_{k_1}+1,\ P^0_{k_2}+1 \dots P^0_{k_n}+1$ gezogen ist, daß wir also über irgend eine Raumdiagonale der n-dimensionalen Würfel $P_{k_1} \dots P_{k_n}$, $P_{k_1}+1, P_{k_2} \dots P_n; \dots P_{k_1}+1, P_{k_2}+1, \dots P_{k_n}+1$ mitteln.

Es ist leicht zu zeigen, daß man durch diese Erweiterung des Prinzips von § 1 nicht nur zu der vom Aufbauprinzip geforderten richtigen Anzahl der Terme, sondern auch zur richtigen Aufspaltung der Terme bei starken Magnetfeldern kommt. Nehmen wir als Beispiel etwa den Fall, bei welchem aus einem Atom mit Quartett-s-Term als Grundzustand durch Anlagerung eines Elektrons ein Atom mit Quintett- und Triplettsystem entsteht, und betrachten wir die d-Terme dieser Systeme. Wir haben einen Atomrumpf mit $R = 2$ und zwei äußere Elektronen $K_1 = \frac{1}{2}$, $K_2 = \frac{5}{2}$. Die klassische Energie bei hohen Feldern ist nach (6) ($f = 0$) gegeben durch

$$H_{kl} = (2M - P_{k_1} - P_{k_2})\mathfrak{o}\,.\,h. \tag{16}$$

Die quantentheoretische Energie wird also:

$$H_{qu} = (2M - \bar{P}_{k_1} - \bar{P}_{k_2})\mathfrak{o}\,.\,h. \tag{17}$$

Zeichnen wir uns in der $P_{k_1}P_{k_2}$-Ebene die Grenzen des in Betracht kommenden Gebietes auf: P_{k_1} muß zwischen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ liegen, P_{k_2}

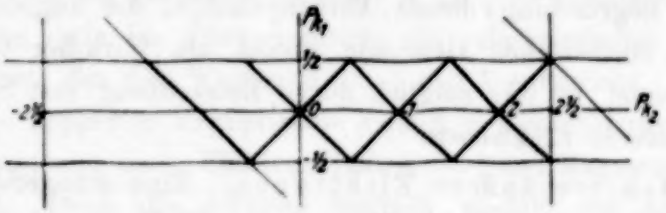


Fig. 1. $\left(K_1 = \frac{1}{2},\ K_2 = \frac{5}{2},\ M = 1\right)$.

zwischen $+\frac{5}{2}$ und $-\frac{5}{2}$, außerdem bestehen wegen $R = 2$ für ein bestimmtes M die Grenzen $P_{k_1} + P_{k_2} = M + 2$ und $P_{k_1} + P_{k_2} = M - 2$. In Fig. 1 sind die vorkommenden Grenzen für $M = 1$ gezeichnet. Die im Gebiet möglichen Diagonalen sind in der Figur stark ausgezogen. Für $M = 1$ erhalten wir also vier Terme des Quintettsystems durch Diagonalen, die von links oben nach rechts unten laufen, dargestellt. Die ihnen entsprechenden Aufspaltungen sind nach (17):

$$\frac{1}{\mathfrak{o}\,.\,h} H_{qu} = 3,\ 2,\ 1,\ 0.$$

Ferner haben wir drei Terme des Triplettsystems, dargestellt durch Diagonalen, die von rechts oben nach links unten laufen. Ihre Aufspaltungen sind

$$\frac{1}{\mathfrak{o} \cdot h} H_{qu} = 2,\ 1,\ 0.$$

Führen wir die analogen Rechnungen für andere Werte von M aus, etwa dadurch, daß wir in Fig. 1 die schrägen Grenzen parallel um das dem neuen Wert von M entsprechende Stück verschieben, so finden wir:

		$M = 0$	1	2	3	4
$\frac{1}{\mathfrak{o}H}$	Quintett	2, 1, 0, −1, −2	3, 2, 1, 0	4, 3, 2	5, 4	6
	Triplett	1, 0, −1	2, 1, 0	3, 2	4	—

Diese Werte stimmen völlig überein mit denen, die Pauli (l. c.) für die Aufspaltung bei starken Feldern findet.

Die Erweiterung des Prinzips § 1 auf mehrere Elektronen macht also offenbar für starke Felder keine Schwierigkeiten. Trotzdem kann diese Erweiterung in der hier angeführten Form nicht ohne weiteres als befriedigend angesehen werden, da sie zunächst keine Erklärung für die Gültigkeit der Summationsprinzipien und für die Aufspaltungen bei kleinen Feldern liefert. Es scheint aber sehr natürlich, daß eine Aufklärung dieser letztgenannten Punkte nur in engem Zusammenhang mit einer Lösung der übrigen grundsätzlichen Schwierigkeiten der anomalen Zeemaneffekte zu suchen ist, und daß hierbei auch die physikalische Deutung von § 1 eine wesentliche Rolle spielt. Wir haben die obige Erweiterung des Prinzips § 1 auseinandergesetzt, um zu zeigen, in welcher Weise das Aufbauprinzip in direktem Zusammenhang mit der Zuordnung von zwei Quantenzahlen zu einer Kopplungsenergie steht, und um außerdem einen Formalismus anzugeben, der gestattet — was empirisch von Bedeutung sein dürfte —, für alle Arten von Multipletts die Aufspaltung bei starken Feldern zu berechnen. Hinsichtlich des Aufbauprinzips kommen wir so auch wieder gerade zu denjenigen Klassen von Multipletts, die von Landé und dem Verfasser kürzlich behandelt wurden.

§ 7. Neonspektrum. Als direkte Anwendung der im letzten Abschnitt gegebenen Gesichtspunkte kann man das von Paschen [1]) analysierte und von Landé [2]) theoretisch geordnete Neonspektrum ansehen. Der Atomrest des angeregten Neons besitzt die Zustände I_1 und I_2 [3]),

[1]) Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.
[2]) Landé, l. c., ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.
[3]) Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1922.

die nach Landé[1]) mit p_1 und p_2 zu identifizieren sind. Das Aufbauprinzip liefert also folgendes Schema:

$$J_{\text{Atomrest}} = \underbrace{\frac{1}{2}}_{L_2} \quad \underbrace{\frac{3}{2} \quad \frac{5}{2}}_{L_1}$$

Multiplettklasse des Atoms: Singlett-Triplett Triplett-Quintett

Alle durch dies Schema angedeuteten Terme und ihre Aufspaltungen für starke Felder werden durch die Erweiterung des Prinzips von § 1 wiedergegeben.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse bei den s-Termen von Neon. Für die Zeemaneffekte ist es nämlich offenbar gleichgültig, ob sich das Elektron mit $k = \frac{3}{2}$ innen befindet und das mit $k = \frac{1}{2}$ außen oder umgekehrt. Die s-Terme des Neons entsprechen also genau den p-Termen eines Erdalkalis, da bei den letzteren das innere Elektron $k = \frac{1}{2}$ und das äußere $k = \frac{3}{2}$ besitzt. Wir müssen daher annehmen, daß nicht nur für starke, sondern auch für schwache Felder die vier s-Terme des Neons magnetisch sich genau wie die vier p-Terme etwa von Mg verhalten, daß sie also z. B. dieselben g-Werte besitzen. Dies ist tatsächlich auch beobachtet. Hinsichtlich der Intervallproportionen müssen aber Mg (p-Terme) und Ne (s-Terme) sich verschieden verhalten, da die Kopplungsverhältnisse durchaus andere sind. Stellen wir schematisch zum Vergleich die s-Terme von Ne und die p-Terme von Mg untereinander:

		L_1		L_2	
	Termsystem	Quintett	Triplett	Triplett	Singlett
Neon	Term	s_5	s_4	s_2	s_3
	g-Wert	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{0}{0}$
	M_{max}	2	1	1	0

		Triplett			Singlett
	Termsystem				
Mg	Term	p_1	p_2	p_3	P
	g-Wert	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$	1
	M_{max}	2	1	0	1

Auch bei den höheren (p-, d- ...) Termen von Ne ist von einer wirklichen Trennung in Quintett-Triplett- und Triplett-Singlettsystem,

[1]) Landé, l. c., ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923.

wie sie etwa bei Mg oder bei Cr, Mn, Fe auftritt, nicht die Rede; die obige Einteilung gibt nur das Schema der J-Werte in einfacher Weise wieder. Dieses Verhalten entspricht ganz dem, was theoretisch an sich immer erwartet werden muß. Die Gültigkeit des „Kosinusgesetzes" ist eine für die „Multipletts erster Stufe" (inneres Elektron in einer s-Bahn) charakteristische Ausnahme, deren Begründung bis jetzt noch aussteht. Einen möglichen Anhaltspunkt für das scheinbare Verschwinden der Wechselwirkung, die in erster Linie aus großen Quadrupolgliedern bestehen müßte, können wir aber vielleicht aus dem Prinzip § 1 und § 6 entnehmen. Wird von zwei äußeren Elektronen das innere in einer s-Bahn $k_1 = \frac{1}{2}$ angelagert, so sagt das Mittlungsschema von § 6 aus, daß der Vektor k_1 über sämtliche ihm zur Verfügung stehenden Lagen $-1 \leqq \cos(k_1 H) \leqq +1$ gemittelt wird. Dies hat zur Folge, daß hinsichtlich seiner Wechselwirkung mit dem äußeren Elektron das innere Elektron wie ein kugelsymmetrisches Potential wirkt. Man kann an dem Mittlungsschema von Fig. 1 leicht zeigen, daß dieses kugelsymmetrische Ersatzpotential für gleiche Diagonalenrichtungen das gleiche ist, daß sich also die große Wechselwirkung zwischen äußerem und innerem Elektron nur in der starken Verschiedenheit der Termgröße von Triplett- und Quintettsystem zeigt, und daß die kleine Aufspaltungsweite im einzelnen Multiplettsystem von der Wegmittlung der Wechselwirkung herrührt.

Läuft das innere Elektron nicht in einer s-Bahn, so können wir das Kosinusgesetz nicht mehr erwarten, wir müssen annehmen, daß alle Terme in Abständen derselben Größenordnung durcheinanderliegen. Wir können dann auch keineswegs fordern, daß die g-Werte rational und durch die Multiplettstruktur eindeutig bestimmt sind, sondern wir werden vermuten, daß in die g-Werte das Kopplungsverhältnis, etwa z. B. für p-Terme charakterisiert durch $\frac{L_1 - L_2}{p_i - p_k}$, eingeht. Daraus würde folgen, daß auch die Prestonsche Regel, nach der die g-Werte von der Hauptquantenzahl unabhängig sind, hier versagt.

Dies alles gilt schon, wenn man nur die Kopplung zwischen den Impulsvektoren, also die Kopplung zwischen den über ihre ganze Rosettenbahn gemittelten Elektronen betrachtet. Dazu kommt aber beim Neon, daß die Kopplung zwischen den Elektronen offenbar schon so groß ist, daß auch die periodischen gegenseitigen Störungen der Elektronen nicht zu vernachlässigen sind, wie das Auswahlprinzip (vgl. § 8)

zeigt. Diese Art von Kopplung wird eventuell schon die Rationalität der g-Werte auch bei den s-Termen stören. Allgemein werden wir also auch bei den Multipletts erster Stufe annehmen, daß die g-Werte nur mit der Genauigkeit rational sind, mit welcher die durch Kopplung hervorgerufenen Bahnstörungen zu vernachlässigen sind.

§ 8. Die Auswahlprinzipien. Durch die Regeln § 1 und § 6 scheint uns ein formaler Fortschritt auch insofern erzielt, als sich dort herausstellt, daß z. B. bei den Erdalkalien Singlett- und Triplettsystem beide mit derselben dem Atomrest angehörigen Kopplungsenergie verknüpft sind. Dies steht offenbar unmittelbar mit der Tatsache im Zusammenhang, daß die beiden Multiplettsysteme die gleiche Seriengrenze zeigen, und daß Interkombinationslinien zwischen Triplett- und Singlettsystem in derselben Stärke auftreten, wie die Linien eines Multiplettsystems.

Es scheint daher auch begreiflich, daß empirisch einige Tatsachen dafür sprechen [z. B. bei Mn [1]) und Fe [2])], daß häufig je zwei Multiplettsysteme bevorzugt kombinieren, daß aber Interkombinationen zwischen nicht zusammengehörigen Systemen ausfallen. Eine endgültige Beantwortung der hier sich darbietenden Fragen kann natürlich auch erst erfolgen, wenn der quantentheoretische Kopplungsmechanismus geklärt ist.

Die korrespondenzmäßige Berechnung der Intensitäten [3]) wird durch die Regeln von § 1 und § 6 nicht beeinflußt.

Schlußbemerkungen. Den Inhalt der vorliegenden Arbeit wollen wir dahin zusammenfassen, daß es sich als möglich erwiesen hat, durch eine einfache Abänderung der formalen Quantenregeln die Gesetze der Multipletts und Zeemaneffekte einfacher und einheitlicher als bisher zu beschreiben. Besonders das Permanenzgesetz und die Aufbauregeln scheinen sich kaum anders deuten zu lassen, als durch die Annahme, daß ein Wert der Kopplungsenergie mit zwei Quantenzahlen verknüpft ist. Was die physikalische Bedeutung des angegebenen Formalismus betrifft, so kann man vermuten, daß die Regel § 1 in Zusammenhang steht mit der Tatsache, daß auch die quantenmechanischen Wechsel-

[1]) E. Back, l. c.
[2]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.
[3]) Vgl. A. Landé, l. c., ZS. f. Phys. **5**, 231, 1922 (§ 5) und A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

wirkungen zwischen Atomen und Strahlungsfeldern, die ja zu den Kopplungswirkungen völlig analog sind, notwendig mit der Möglichkeit eines Übergangs von einem stationären Zustand zum anderen verknüpft sind. In diesem Sinne darf man wohl annehmen, daß Formalismen, die denen von § 1 und § 6 ähnlich sind, eine über die Zeemaneffektprobleme hinausgehende allgemeine Rolle in der Quantenmechanik der Kopplungswirkungen werden spielen können.

Göttingen, Institut für theor. Physik.

Untersuchung über das zweite positive Stickstoffspektrum. Messungen der Banden 3536, 3755, 3805.

Von **E. Hulthèn** und **G. Johansson** in Lund.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1924.)

Die Untersuchung bildet die Zusammenfassung eines Studiums über das zweite positive Stickstoffspektrum, wovon eine vorläufige Mitteilung der Schwedischen Akademie der Wissenschaften am 27. Februar d. J. vorgelegt wurde. — Es wurden eine Reihe von Kombinationen geprüft und der Umriß des Bandensystems gegeben. Im letzten Abschnitt wird das Material so zusammengestellt, daß ein direkter Vergleich mit dem Ausdruck von Kramers und Pauli über die Rotationsenergie des Moleküls möglich wird.

1. In einer früheren Untersuchung[1]) wurde die Struktur der Banden 3371 und 3577 aufgeklärt. Dabei stützten wir uns auf Messungen von Aufnahmen in fünfter Ordnung des Rowlandspektrographen des hiesigen Instituts und teilweise auch auf eine Untersuchung von P. Zeit über die Bande 3371. Fast alle Linien (etwa 250 Linien in jeder Bande) wurden in acht Serien eingeordnet. Das Wesentliche dabei war, daß es uns gelang, die Serien in zwei Zweige einzuordnen, deren Charakter sich durch folgendes Emissionsschema darstellen läßt:

$$\left.\begin{aligned} P(m) &= F(n, m-1) - f(n', m) \\ R(m) &= F(n, m+1) - f(n', m), \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

wo n und n' die Quantenzahlen der Kernschwingungen und m diejenige der Rotation des Moleküls angibt. F und f entsprechen den stationären Zuständen im Molekül vor und nach dem Emissionsprozeß. Wir haben die von Deslandres gegebene Bezeichnungsweise der Serien beibehalten, so daß das sogenannte „große Triplett“ mit $a, b, c'c''$, das „kleine Triplett“ mit $\alpha, \beta, \gamma'\gamma''$ bezeichnet wird. Nach dem obigen Schema bildet das erste von diesen Tripletts den positiven Zweig $R(m)$ und das andere einen negativen kantenliefernden Zweig $P(m)$. Die Linien der Serien $c'c''$ und $\gamma'\gamma''$ bilden sehr enge Dubletten von etwa konstanter Schwingungsdifferenz und mit einem eigentümlichen alternierenden Intensitätsverlauf. Sämtliche Linien verteilen sich gesetzmäßig in den Serien, und keine Störungen wurden gefunden. Die von P. Zeit als Störungen bezeichneten Linien sowie auch eine anomale Triplettfolge konnten wir mit den Linien des sich überlagernden Spektrums des Ammoniaks (N + H) bei 3360 identifizieren. Die Serien wurden paarweise so kombiniert, daß die Differenzen $a_m - \alpha_m$, $b_m - \beta_m$ usw. in beiden Banden identisch sind.

[1]) Arkiv f. mat. o fysik **18**, 1924.

Dem obigen Schema gemäß nahmen wir dabei an, daß die Banden aus demselben Anfangszustande im Molekül emittiert werden.

2. Wir wollen jetzt eine Übersicht vom zweiten positiven Stickstoffspektrum als ein Ganzes geben. Das Bandensystem besteht aus einer sehr großen Anzahl von Banden (in Kaysers Handb. d. Spektroskopie sind Wellenlängen von 49 Kanten gegeben), deren Kanten nach Deslandres sich in fünf Serien einordnen lassen. Nach der Quantentheorie der Kernschwingungen, wie sie von Heurlinger dargelegt wurde, lassen sich nun die Nullinien der Banden in einem Niveauschema, Fig. 1, dar-

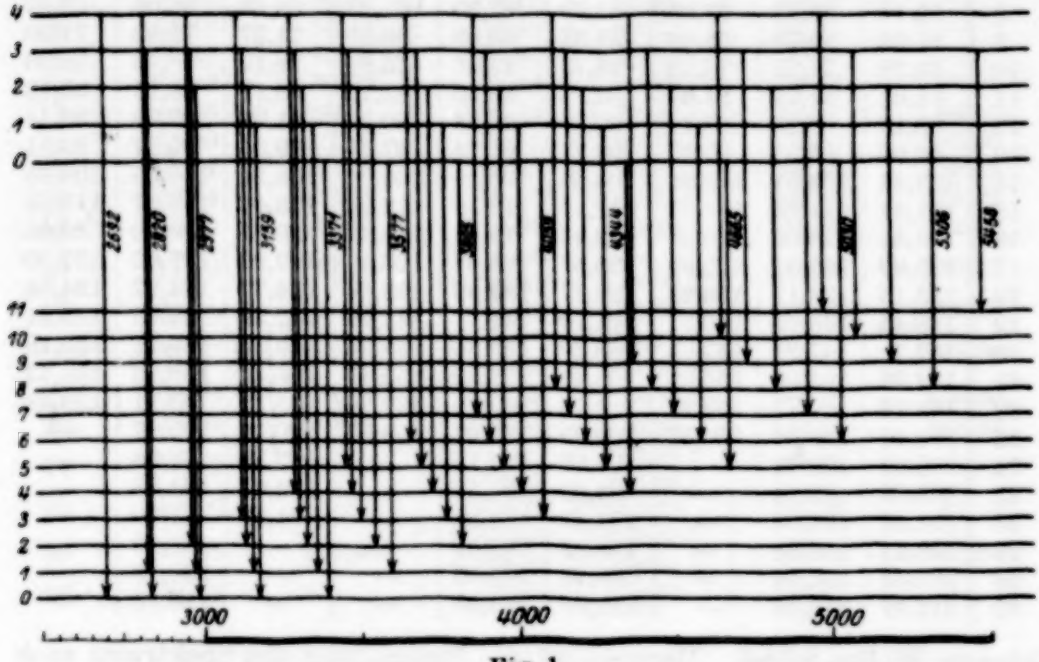


Fig. 1.

stellen, wobei wir zur Identifizierung der Banden nur die Wellenlänge der ersten Kante in jeder Bandengruppe angegeben haben. Dieses Niveauschema ist nun in vieler Hinsicht von Interesse.

Zuerst sehen wir, daß es hier möglich ist, den absoluten Wert der Quantenzahlen n und n' der Kernschwingungszahlen im erregten bzw. normalen Zustande des Moleküls zu bestimmen. Die zentralen Gruppen des Systems von 3371 bis zu 5030 enthalten alle je fünf Banden. Auch nach weitgetriebener Überexponierung der Platten treten keine Banden mehr auf, sondern die Gruppen scheinen zu beiden Seiten im Spektrum scharf abgegrenzt zu sein. Von der Gruppe 3159 nach kürzeren Wellen hin nimmt die Zahl der Banden in jeder Gruppe um eine Einheit ab. Außerdem haben wir noch eine Bande bei 2692 gefunden, die, wie aus dem Niveauschema hervorgeht, die äußerste Grenze des Systems gegen

Tabelle 1.

m	$a_m - a_m$			$b_m - \beta_m$			$c_m - \gamma_m$		
	3371	3577	3805	3371	3577	3805	3371	3577	3805
1	—	—	—	—	10,46	—	16,41	16,47	16,58
2	12,01	—	11,85	17,81	17,85	17,69	23,18	23,10	23,03
3	20,21	20,04	20,16	24,93	25,02	25,05	29,63	29,73	29,72
4	28,11	28,01	27,99	32,20	32,25	32,25	36,30	36,35	—
5	36,02	36,19	35,95	39,44	39,71	39,48	43,13	43,02	42,97
6	43,79	43,79	43,78	46,76	46,70	46,86	50,14	50,07	50,11
7	51,50	51,47	51,51	54,22	—	54,17	57,23	57,14	57,29
8	59,14	59,17	59,08	61,29	61,30	61,17	64,38	64,06	63,92
9	66,69	66,78	66,68	68,32	68,68	68,59	71,37	71,43	71,20
10	74,28	74,21	74,18	75,70	75,86	75,89	78,19	78,26	78,03
11	81,66	81,67	81,64	83,11	83,20	83,19	85,17	85,17	85,13
12	89,13	89,25	89,14	90,48	90,53	90,43	91,99	92,08	92,14
13	96,50	96,53	96,49	97,73	97,74	97,76	99,33	99,37	99,31
14	103,84	103,91	103,92	104,98	105,16	104,94	106,25	106,35	106,35
15	111,31	111,26	111,27	112,17	112,18	112,24	113,41	113,57	113,53
16	118,56	118,68	118,58	119,44	119,44	119,33	120,51	120,60	120,66
17	125,80	125,91	125,96	126,57	126,67	126,74	127,90	127,80	127,90
18	133,18	133,17	133,23	133,87	133,92	133,98	134,77	134,77	134,84
19	140,45	140,42	140,51	141,10	141,11	141,25	142,22	142,08	142,21
20	147,71	147,71	147,65	148,30	148,35	148,36	149,09	149,11	149,18
21	154,98	155,02	155,01	155,48	155,53	155,48	156,49	156,33	156,52
22	162,18	162,21	162,25	162,75	162,75	162,70	163,23	163,31	163,49
23	169,45	169,50	169,57	169,90	169,97	169,99	170,58	170,67	—
24	176,59	176,71	—	177,08	177,14	—	177,59	177,88	—
25	183,93	183,94	—	184,29	184,31	—	184,91	184,88	—
26	191,08	191,06	—	191,43	191,57	—	191,93	191,90	—
27	198,24	198,31	—	198,62	198,67	—	—	199,10	—
28	205,42	205,38	—	205,73	205,75	—	—	206,13	—
29	212,47	212,58	—	212,68	212,90	—	—	213,36	—

kürzere Wellen bildet. Dagegen ist die Verbreitung des Spektrums nach längeren Wellen hin nicht so gut bekannt, daß man hier von einer Grenze des Systems sprechen kann. Wir sind also berechtigt, anzunehmen, daß im Molekül bei erregtem Zustande nur fünf Kernschwingungszustände vorhanden sind, während im Endzustande wenigstens zwölf davon vorkommen. Ähnliche Verhältnisse zeigen die Niveauschemata anderer Bandenspektra, wie z. B. diejenigen von Kohlenoxyd und Goldhydrid. Die Stabilität der Träger solcher Systeme ist also im erregten Zustande wesentlich geringer als im normalen Zustande. Bei einem bestimmten Betrag von Kernschwingungsenergie zerbricht das erregte Molekül oder geht in einen neuen Elektronenzustand über[1]).

[1]) Eine merkwürdige Ausnahme in dem Intensitätsverlauf der Banden zeigen die Banden 3338 und 3309 der Gruppe 3371, die besonders schwach hervortreten. Diese Banden entsprechen im Niveauschema den Übergängen 1 → 1 bzw. 2 → 2. Eine Erklärung dieser Tatsache scheint uns schwer zu sein.

Tabelle 2.

m	$a_m - \alpha_m$		$b_m - \beta_m$		$c_m - \gamma_m$	
	3536	3755	3536	3755	3536	3755
2	—	—	—	17,50	22,84	—
3	—	20,36	25,07	24,74	29,38	—
4	28,03	27,83	31,81	31,72	36,32	—
5	35,55	35,47	38,94	38,98	42,84	—
6	43,16	43,16	45,95	—	49,65	—
7	50,83	50,90	53,13	53,05	59,59	—
8	58,43	58,44	60,46	60,42	63,15	—
9	65,89	65,81	67,81	67,71	70,38	—
10	73,22	73,27	74,84	74,95	77,02	76,91
11	80,65	80,58	82,13	82,11	84,17	84,14
12	88,00	87,93	89,32	89,28	91,07	91,00
13	95,17	95,02	96,73	96,81	98,10	98,18
14	102,74	102,77	103,64	103,71	105,00	104,92
15	110,13	110,13	110,88	110,89	112,02	112,00
16	117,15	117,09	118,68 119,21	— 119,09	118,94	118,91
17	124,41	124,31	125,28	125,33	126,29	126,18
18	131,67	131,52	— 131,63	131,13 131,72	133,17	133,20
19	138,85	138,92	139,48	139,42	140,34	140,38
20	145,95	145,88	146,57	146,51	147,43	147,32
21	153,22	153,13	— 154,19	153,70 154,26	154,39	—
22	160,20	160,27	160,87	160,73	161,36	161,33
23	167,43	167,40	167,47 168,08	167,43 168,01	168,86	168,83
24	174,62	174,56	175,08	174,97	175,59	—

3. Außer der Untersuchung über die Banden 3371 und 3577 haben wir nun unsere Untersuchung über das System nach längeren Wellen hin erweitert und die Banden 3536, 3755 und 3805 photographiert. Vollständige Messungen und Intensitätsangaben dieser Banden sind am Ende dieser Mitteilung wiedergegeben. Doch bemerken wir hier, daß wegen Erschütterungen des Spektrographen während der Aufnahme eine kleine Verschiebung in den Wellenangaben vorhanden sein kann. Dieser mögliche Fehler hat wohl keinen Einfluß auf die Kombinationsbeziehungen in den Banden, aber er würde sich zeigen, wenn es möglich wäre, die Kombinationsbeziehungen unter den Kernschwingungsniveaus zu prüfen. Die hier untersuchten Banden bieten aber keine Gelegenheit zu einer solchen Prüfung [1]).

[1]) Eine solche Prüfung gestattet aber die Messungen von E. Lawton (Sill. Journ. (4) **24**, 101, 1907) über das Band 4059, dessen Linien nach der Relation $\nu_{4059} = \nu_{3805} + \nu_{3755} - \nu_{3536}$ berechnet werden können.

Die Banden 3371, 3577 und 3805 stammen aus demselben Anfangszustande $n = 0$. Bilden wir nach Schema (1) die Differenzen $a_m - \alpha_m$, $b_m - \beta_m$ und $c_m - \gamma_m$, so sollen diese in den drei Banden mit demselben Betrag auftreten. Ähnlich verhalten sich die entsprechenden Differenzen der Banden 3536 und 3755, die dem Anfangszustande $n = 1$ zugehören. Die Prüfung dieser Annahme ist in Tabelle 1 und 2 durchgeführt[1]).

Wie schon erwähnt wurde, scheinen die Banden des Anfangsniveaus $n = 0$ keine Störungen zu haben. Das ist aber nicht der Fall mit den Banden des Zustandes $n = 1$. Die Tabelle 2 gibt zwei ausgeprägte Störungen an, welche beide in $b\beta$-Zweigen bei $m = 17$ und $m = 22$ vorkommen[2]). Diese Störungen äußern sich als eine Aufspaltung der Linien in zwei feine Komponenten, wobei jedoch die kurzwellige Komponente sehr schwach ist und nicht immer im Komparator zu messen war. Die Aufspaltung der ersten Störung betrug 0,54 Frequenzeinheiten in λ 3536 und 0,59 in λ 3755. Für die zweite Störung sind die entsprechenden Zahlen 0,61 und 0,58.

Die Kombinationen der Endzustände n' sind in Tabelle 3 gegeben. Diese Differenzen zeigen alle die nach der Theorie der Bandenspektra zu erwartende lineare Abnahme bei wachsenden Kernschwingungszahlen n' und lassen sich in diesem speziellen Falle so ausdrücken:

$$R_{m-1} - P_{m+1} = \Delta_m - k \cdot m \cdot n', \qquad (2)$$

wo k eine Konstante ist.

4. Durch die Differenzen in Tabelle 1, 2 und 3 ist nur die relative Numerierung der Linien in den Serienpaaren $a\alpha$, $b\beta$ und $c\gamma$ festgestellt. Bei unserer nur als provisorisch zu bezeichnenden Anordnung gehen wir von der allgemeinen Vorstellung aus, daß in den für das System so charakteristischen Triplettfolgen a, b, c und α, β, γ die Linienkomponenten denselben Ordnungszahlen m zuzuordnen seien. Der Verlauf der Komponentenabstände ist dabei der folgende: Von der Nullage ($m = 0$) der Serien aus fällt der Betrag der Komponentenabstände anfangs schnell, dann langsamer, um mit wachsendem m sich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Wir schließen daraus mit Heurlinger, daß die Serien nicht allein durch positive Potenzen von m dargestellt werden können, sondern daß sie auch eine negative Funktion von m enthalten müssen.

---

[1]) Die Differenzen $c_m - \gamma_m$ sind immer aus den starken Komponenten der Dubletten $c'c''$ und $\gamma'\gamma''$ gebildet.

[2]) Die in den Tabellen berechneten Differenzen zeigen nach Schema (1) den Betrag $F(m+1) - F(m-1)$. Eine und dieselbe Störung des Terms $F(m)$ erscheint also zweimal in der Tabelle bei den Ordnungszahlen $m+1$ und $m-1$.

Einen Ausgangspunkt hierfür bietet uns nun der von Kramers und Pauli gegebene Ausdruck für die Rotationsenergie eines Dipols[1]):

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 J}(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varrho)^2, \tag{3}$$

wo J das Trägheitsmoment senkrecht zur Figurenachse, $\frac{\varrho \cdot h}{2\pi}$ die Elektronenimpulskomponente in derselben Richtung und $\frac{\sigma \cdot h}{2\pi}$ diejenige parallel zur Figurenachse ist. Übertragen wir diesen Ausdruck für die Rotationsenergie auf das Schema (1), so erhalten wir leicht folgende Relation:

$$\frac{1}{m}(R_m - P_m) = \frac{h}{2\pi^2 J c}\left[1 - \varphi\left(\sigma, \varrho, \frac{1}{m}\right)\right]. \tag{4}$$

Da σ und ϱ nur kleine Werte annehmen können, ist zu erwarten, daß $\frac{1}{m}(R_m - P_m)$ mit wachsendem m sich dem Grenzwert $\frac{h}{2\pi^2 J}$ nähert. Eine Prüfung dieser Gleichung an dem Material der Stickstoffbanden

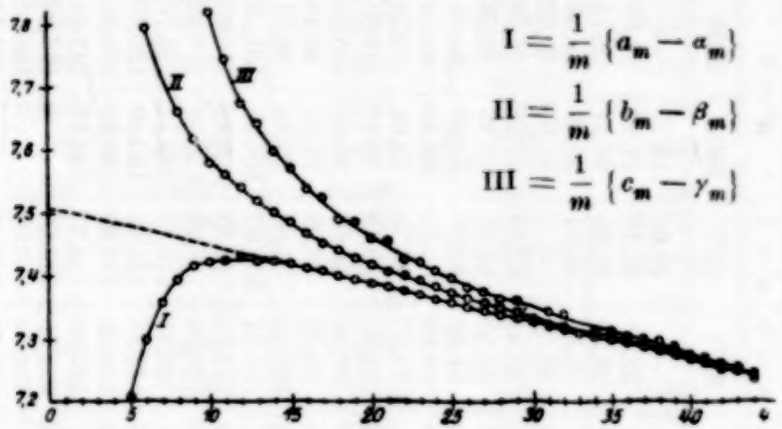


Fig. 2.

zeigt aber Abweichungen, deren allgemeiner Verlauf aus Fig. 2 zu ersehen ist. Die so empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich durch folgende Beziehungen ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{m}(a_m - \alpha_m) &= A - k \cdot n - p \cdot m - \varphi_1\left(\frac{1}{m}\right), \\
\frac{1}{m}(b_m - \beta_m) &= B - k \cdot n - p \cdot m + \varphi_2\left(\frac{1}{m}\right), \\
\frac{1}{m}(c_m - \gamma_m) &= C - k \cdot n - p \cdot m + \varphi_3\left(\frac{1}{m}\right),
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo A, B, C, k und p Konstante und φ_1, φ_2, φ_3 Funktionen von $1/m$ sind, die für das ganze Bandensystem gelten sollen. Ähnliche (gestrichelte)

[1]) H. A. Kramers und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.

Tabelle 3.

m	$a_{m-1} - a_{m+1}$					$b_{m-1} - \beta_{m+1}$					$c_{m-1} - \gamma_{m+1}$				
	$n'=0$	$n'=1$	$n'=2$		$n'=3$	$n'=0$	$n'=1$	$n'=2$		$n'=3$	$n'=0$	$n'=1$	$n'=2$		$n'=3$
	3371	3577	3805	3536	3755	3371	3577	3805	3536	3755	3371	3577	3805	3536	3755
2	—	—	—	—	—	—	15,69	15,77	—	—	21,10	20,74	20,59	20,60	—
3	17,61	—	17,27	—	16,96	22,46	22,19	21,92	21,96	21,60	26,97	26,69	—	—	—
4	24,79	25,01	24,31	24,28	23,77	28,90	28,66	28,27	28,14	27,95	32,72	32,50	32,13	32,53	—
5	31,85	31,52	31,06	31,04	30,47	35,50	35,04	34,66	34,38	—	39,32	38,90	38,72	38,93	—
6	38,86	38,34	37,93	37,79	37,42	42,33	—	41,07	41,02	40,21	45,67	45,09	44,77	44,55	—
7	45,74	45,21	44,60	44,52	44,15	48,41	47,85	47,46	47,25	46,62	52,12	51,25	50,56	50,48	—
8	52,57	51,97	51,37	51,22	50,69	54,56	54,43	53,82	53,56	53,05	58,35	57,72	56,84	57,10	—
9	59,46	58,67	57,91	57,89	57,20	61,29	60,82	60,05	60,03	59,41	64,38	63,79	62,83	62,81	62,02
10	66,08	65,36	64,54	64,53	63,63	67,98	67,30	66,49	66,51	65,68	70,58	69,90	69,06	69,10	68,17
11	72,82	72,06	71,16	71,08	70,21	74,57	73,78	72,91	72,76	71,98	76,61	75,88	75,12	75,14	74,18
12	79,49	78,70	77,68	77,64	76,44	81,01	80,19	79,35	79,24	78,61	83,18	82,35	81,33	81,35	80,43
13	89,16	85,31	84,27	84,25	83,22	87,59	86,60	85,60	85,55	84,63	89,36	88,49	87,46	87,33	86,35
14	92,94	91,78	90,71	90,69	89,80	94,07	93,03	91,95	92,19	90,94	95,72	94,86	93,80	93,69	92,68
15	99,39	98,41	97,19	97,16	96,04	100,55	99,66	98,31	98,31	97,56	102,14	100,97	99,87	99,72	98,53
16	106,04	104,87	103,66	103,67	102,34	107,04	105,87	104,66	104,68	103,55	108,80	107,39	106,19	106,14	104,94
17	112,72	111,37	110,08	110,13	108,70	113,65	112,30	110,98	110,95	109,82	114,81	113,61	112,38	112,29	111,05
18	119,15	117,82	116,52	116,51	115,04	120,03	118,70	117,53	117,42	116,02	121,50	120,04	118,85	118,74	117,37
19	125,70	124,26	122,80	122,91	121,41	126,48	125,12	123,74	123,72	122,19	127,57	126,15	124,84	124,78	123,30
20	132,27	130,76	129,30	129,36	127,89	132,95	131,51	130,06	130,08	128,63	134,23	132,56	131,33	131,19	129,27
21	138,77	137,18	135,70	135,51	134,00	139,48	137,89	136,32	136,39	134,69	140,24	138,79	137,33	137,30	135,62
22	145,26	143,66	142,02	142,02	140,35	145,89	144,27	142,57	142,64	140,97	146,84	145,24	143,65	143,59	141,81
23	151,72	150,09	148,33	148,43	146,56	152,35	150,68	—	148,99	147,15	153,07	151,59	—	149,76	—
24	158,26	156,47	154,96	—	—	158,79	157,02	—	155,32	—	159,65	157,87	—	156,07	—
25	164,77	162,92	—	—	—	165,20	163,47	—	161,57	—	165,93	164,03	—	162,26	—
26	171,24	169,36	—	167,45	—	171,68	169,82	—	167,98	—	—	170,44	—	168,44	—
27	177,65	175,61	—	173,84	—	178,07	176,14	—	173,98	—	—	176,69	—	174,54	—
28	183,98	182,01	—	180,03	—	184,33	182,43	—	180,78	—	—	183,05	—	—	—
29	190,51	188,29	—	186,41	—	—	188,71	—	186,64	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4.

m	ν_1		ν_2		ν_3	
	$n=0$	$n=1$	$n=0$	$n=1$	$n=0$	$n=1$
1	—	—	3,03	—	8,98	—
2	1,46	—	1,41	1,35	4,06	—
3	0,76	0,61	0,84	0,90	2,41	2,40
4	0,47	0,41	0,56	0,55	1,60	1,69
5	0,27	0,28	0,42	0,40	1,13	1,18
6	0,17	0,20	0,32	0,28	0,87	0,83
7	0,107	0,107	0,28	0,21	0,71	0,71
8	0,064	0,063	0,198	0,184	0,55	0,53
9	0,035	0,045	0,160	0,163	0,47	0,46
10	0,024	0,030	0,134	0,124	0,37	0,35
11	0,017	0,020	0,116	0,112	0,298	0,300
12	0,005	0,012	0,101	0,094	0,239	0,246
13	0,004	0,014	0,085	0,102	0,213	0,212
14	0,001	− 0,008	0,072	0,072	0,173	0,166
15	− 0,002	− 0,016	0,057	0,062	0,152	0,143
16	− 0,002	0,000	0,048	0,092 0,126	0,127	0,113
17	− 0,002	− 0,001	0,042	0,052	0,118	0,115
18	− 0,001	− 0,003	0,037	− 0,027 + 0,006	0,090	0,091
19	− 0,001	− 0,007	0,029	0,032	0,092	0,085
20	+ 0,001	0,000	0,026	0,026	0,070	0,073
21	− 0,001	− 0,005	0,020	0,024 0,051	0,070	0,063
22	0,000	+ 0,000	0,019	0,020	0,050	0,050
23	0,000	− 0,001	0,016	− 0,003 + 0,024	0,051	0,062
24	0,000	− 0,003	0,013	0,015	0,045	0,044
25	− 0,001	—	0,011	0,019	0,039	0,040
26	+ 0,002	—	0,009	0,007	0,030	0,030
27	+ 0,002	—	0,006	0,021	0,029	0,026
28	+ 0,003	—	0,004	0,006	0,023	0,019
29	+ 0,004	—	− 0,002	—	0,024	—
30	+ 0,002	—	− 0,002	—	—	—
31	+ 0,003	—	− 0,006	—	0,020	—
32	− 0,001	—	+ 0,001	—	0,024	—
33	+ 0,001	—	—	—	—	—
34	+ 0,001	—	+ 0,003	—	—	—
35	0,000	—	+ 0,003	—	0,016	—
36	0,000	—	+ 0,003	—	0,013	—
37	− 0,001	—	0,000	—	0,013	—
38	− 0,001	—	0,000	—	0,016	—
39	− 0,001	—	+ 0,001	—	0,013	—
40	0,000	—	0,000	—	0,006	—
41	− 0,002	—	0,000	—	0,006	—
42	+ 0,001	—	− 0,001	—	− 0,003	—
43	+ 0,001	—	0,000	—	− 0,001	—
44	+ 0,001	—	− 0,002	—	—	—

Tabelle 5.

m	φ'_1				φ'_2				φ'_3			
	$n'=0$	$n'=1$	$n'=2$	$n'=3$	$n'=0$	$n'=1$	$n'=2$	$n'=3$	$n'=0$	$n'=1$	$n'=2$	$n'=3$
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	1,20	1,30	—	3,74	3,73	3,74	—
3	0,84	—	0,81	0,83	0,78	0,76	0,74	0,71	2,28	2,27	—	—
4	0,50	—	0,49	0,53	0,52	0,51	0,51	0,51	1,48	1,50	1,48	—
5	0,32	0,32	0,34	0,38	0,40	0,38	0,38	—	1,17	1,18	1,19	—
6	0,212	0,225	0,230	0,229	0,36	—	0,30	0,23	0,92	0,90	0,90	—
7	0,150	0,150	0,171	0,154	0,22	0,29	0,22	0,20	0,76	0,71	0,67	—
8	0,098	0,108	0,115	0,119	0,14	0,19	0,17	0,17	0,62	0,61	0,57	—
9	0,071	0,080	0,091	0,094	0,13	0,15	0,14	0,14	0,48	0,49	0,46	0,44
10	0,060	0,068	0,068	0,062	0,125	0,131	0,124	0,121	0,39	0,40	0,39	0,37
11	0,043	0,037	0,052	0,057	0,111	0,114	0,108	0,099	0,302	0,310	0,315	0,294
12	0,034	0,025	0,038	0,065	0,088	0,094	0,099	0,111	0,274	0,280	0,268	0,270
13	0,024	0,016	0,023	0,027	0,081	0,079	0,076	0,076	0,222	0,231	0,222	0,212
14	0,008	0,017	0,021	0,010	0,067	0,068	0,064	0,067	0,190	0,203	0,198	0,195
15	0,016	0,007	0,016	0,016	0,056	0,071	0,055	0,080	0,167	0,163	0,161	0,149
16	0,010	0,008	0,010	0,018	0,049	0,050	0,047	0,053	0,163	0,150	0,147	0,145
17	0,001	0,006	0,006	0,014	0,048	0,044	0,039	0,047	0,122	0,126	0,126	0,123
18	0,007	0,007	0,005	0,012	0,037	0,037	0,039	0,038	0,124	0,117	0,124	0,117
19	0,005	0,007	0,008	0,008	0,031	0,033	0,035	0,028	0,093	0,093	0,091	0,090
20	0,003	0,003	0,001	−0,002	0,028	0,030	0,030	0,034	0,095	0,087	0,084	0,071
21	0,003	0,004	0,000	+0,006	0,026	0,025	0,024	0,021	0,067	0,073	0,068	0,070
22	0,001	0,001	0,002	+0,007	0,021	0,022	0,018	0,020	0,071	0,071	0,071	0,063
23	0,003	0,001	0,001	+0,005	0,019	0,020	0,021	0,016	0,057	0,065	0,059	—
24	0,000	0,000	0,002	—	0,016	0,018	0,021	—	0,058	0,068	0,056	—
25	−0,001	0,002	—	—	0,015	0,019	0,017	—	0,049	0,046	0,049	—
26	−0,002	−0,004	−0,004	—	0,015	0,017	0,020	—	—	0,046	0,042	—
27	−0,001	+0,001	−0,008	—	0,011	0,014	0,008	—	—	0,039	0,034	—
28	+0,003	0,000	−0,004	—	0,004	0,011	0,025	—	—	0,037	—	—
29	0,000	+0,000	−0,006	—	—	0,008	0,010	—	—	—	—	—
30	+0,001	−0,001	—	—	—	0,009	—	—	—	0,032	—	—
31	−0,001	−0,001	—	—	—	0,003	—	—	—	—	—	—
32	+0,003	0,000	—	—	—	0,004	—	—	—	0,027	—	—
33	0,000	0,001	—	—	0,006	0,007	—	—	—	0,038	—	—
34	−0,001	0,000	—	—	0,006	0,001	—	—	—	0,021	—	—
35	−0,002	+0,001	—	—	0,008	0,005	—	—	0,021	—	—	—
36	−0,002	0,000	—	—	0,004	0,004	—	—	0,020	—	—	—
37	−0,001	—	—	—	0,004	0,006	—	—	0,022	—	—	—
38	−0,001	—	—	—	0,002	—	—	—	0,017	—	—	—
39	−0,001	—	—	—	0,002	—	—	—	0,009	—	—	—
40	0,000	—	—	—	0,002	—	—	—	0,010	—	—	—
41	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—
42	0,000	—	—	—	0,001	—	—	—	0,003	—	—	—
43	0,000	—	—	—	−0,003	—	—	—	−0,008	—	—	—
44	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—	−0,006	—	—	—
45	—	—	—	—	−0,003	—	—	—	−0,013	—	—	—

Wellenlängen der Stickstoffbanden 3536, 3755, 3805.

I Intensität, λ_l Wellenlänge in Luft, ν_v Wellenzahl in Vakuum, *d* doppelt, *u* unscharf.

I	λ_l	ν_v	Bemerkungen	*I*	λ_l	ν_v	Bemerkungen
1	3536,890	28 265,38	a_{30} ($\lambda = 3577$)	1	3532,744	28 298,55	$a_4\, c_1''$
2 *d*	794	66,15	$a_8\, a_9$	2	707	98,85	$a_{21}\, \gamma_{20}'$
2	739	66,59	a_7	1	691	98,98	γ_{20}''
1	726	66,69	a_{10}	0	579	99,87	b_3
3	621	67,51	$a_6\, a_{11}\, b_{30}$ ($\lambda = 3577$)	1	495	300,54	b_{32} ($\lambda = 3577$)
1 *u*	559	68,03		1	388	01,40	β_{21}
1 *u*	536	68,21		0	289	02,19	
2 *u*	459	68,83	$a_5\, a_{12}$	0	235	02,62	$c_2'\, c_{32}'$ ($\lambda = 3577$)
2	411	69,22	$\beta_8\, \beta_9$	2	100	03,71	γ_{21}''
2	355	69,65	$\beta_7\, \beta_{10}$	00	017	04,38	$a_{22}\, a_5$
3 *u*	248	70,52	$a_4\, a_{13}\, \beta_6\, \beta_{11}$	00	31,952	04,90	b_4
2 *u*	096	71,73	$\beta_5\, \beta_{12}$	1	734	06,65	β_{22}
3	35,990	72,58	$a_{14}\, \gamma_8'\, \gamma_9''$	0	649	07,33	c_3''
2 *u*	948	72,92	γ_{10}'	1	442	08,98	γ_{22}
2 *u*	926	73,09	$\beta_4\, \gamma_7''\, \gamma_{10}''$	1	310	10,05	a_{23}
1 *u*	886	73,41	$\beta_{13}\, \gamma_6'$	1 *d*	232	10,67	$a_6\, b_5$
1 *u*	860	73,62	γ_{11}'	0	045	12,17	c_4'
1 *u*	830	73,86	γ_{11}''	0	024	12,34	β_{23} Anomalie
00	712	74,80	$\beta_3\, \gamma_5''\, \gamma_{12}'$	0	30,948	12,95	β_{23} Anomalie
3	688	75,00	$a_{15}\, \gamma_{12}''$	1	754	14,51	γ_{23}''
1	625	75,50	β_{14}	1	629	15,51	a_{33} ($\lambda = 3577$)
1	559	76,02	γ_9'	1 *u*	549	16,15	a_{24}
2 *u*	476	76,68	γ_{13}'	1 *u*	509	16,47	b_6
2	317	77,95	$\beta_{15}\, \gamma_3''$	2	390	17,42	a_7
2	293	78,16	a_{16}	2	363	17,64	c_5''
1 *u*	245	78,53	γ_{14}'	1	249	18,53	β_{24}
00	088	79,78	γ_2	0	142	19,41	c_{33}'' ($\lambda = 3577$)
2	34,956	80,83	$\beta_{16}\, \gamma_{15}'$	0	064	20,04	
2	925	81,09	γ_{15}''	00	29,996	20,58	γ_{24}'
1	878	81,46	a_{17}	00	966	20,82	γ_{24}''
1	852	81,67	a_{31} ($\lambda = 3577$)	00	809	22,08	
00	787	82,19	γ_1''	1	723	22,78	b_7
00	710	82,81		2	687	23,06	c_6'
00	605	83,65	b_{31} ($\lambda = 3577$)	1	497	24,58	a_8
2	585	83,81	γ_{16}'	0	432	25,10	β_{25}
2	544	84,14	$\beta_{17}\, \gamma_{16}''$	00	184	27,10	γ_{25}'
00	470	84,72		1	159	27,30	γ_{25}''
1	413	85,18	a_{18}	3	28,862	29,68	$b_8\, c_7''$
0	327	85,87	c_{31}'' ($\lambda = 3577$)	2	569	32,04	$\beta_{26}\, a_9$
2 *u*	184	87,01	γ_{17}'	0	448	33,01	a_{34} ($\lambda = 3577$)
00	33,990	88,56	β_{18}	0	335	33,91	γ_{26}'
1	890	89,36	a_{19}	0	186	35,11	b_{34} ($\lambda = 3577$)
1 *u*	753	90,46	γ_{18}'	1	109	35,73	c_8'
1	561	92,00	β_{19}	0	079	35,97	c_8''
0	423	93,11	a_3	3	27,948	37,02	$a_{27}\, b_9$
1	320	93,94	a_{20}	0	781	38,36	
2 *u*	243	94,56	γ_{19}''	0	654	39,38	β_{27}
2 *u*	180	95,05	b_2	1	589	39,91	a_{10}
2	004	96,47	β_{20}	00	421	41,26	γ_{27}'
1	32,769	98,34	a_{32} ($\lambda = 3577$)	0	389	41,51	γ_{27}''

I	λ_l	ν_v	Bemerkungen
1	3527,209	28 342,96	c''_9
1	018	44,49	b_{10}
1	26,983	44,77	a_{28}
1 u	687	47,16	β_{28}
1	562	48,16	a_{11}
1 u	467	48,92	γ_{28}
00	380	49,63	
1	341	49,94	c'_{10}
0	304	50,24	c''_{10}
1 u	064	52,17	
1 u	030	52,44	
1 u	003	52,65	b_{11}
1 u	25,962	52,97	a_{29}
00	742	54,75	c_{35} ($\lambda = 3577$)
0	691	55,16	β_{29}
1 u	484	56,83	a_{12}
0	366	57,78	c'_{11}
1	335	58,03	c''_{11}
1	24,958	61,05	b_{12}
0	896	61,55	a_{30}
0 u	620	63,78	β_{30}
2	382	65,69	a_{13}
2	360	65,87	c'_{12}
0 u	241	66,82	
00	23,937	69,27	a_{36} ($\lambda = 3577$)
3	828	70,14	b_{13}
00	700	71,18	b_{36} ($\lambda = 3577$)
1 u	505	72,75	β_{31}
1	284	74,51	c'_{13}
1	251	74,78	c''_{13}
1	184	75,32	a_{14}
1	22,711	79,14	b_{14}
00	612	79,94	a_{32}
0 u	348	82,06	β_{32}
1	166	83,53	c'_{14}
0	141	83,74	c''_{14}
1 u	21,967	85,13	a_{15}
0 u	611	88,01	
1	510	88,83	b_{15}
0 u	370	89,95	a_{33}
1	20,972	93,15	c''_{15}
1	705	95,31	a_{16}
0 u	184	99,51	b_{16} Anomalie
0	119	400,04	b_{16} Anomalie
0	19,862	02,11	
1	782	02,75	c'_{16}
0	758	02,94	c''_{16}
1	396	05,87	a_{17}
1	18,955	09,42	b_{17}
0	809	10,61	
1	475	13,30	c''_{17}
1	037	16,81	a_{18}
1	17,623	20,19	b_{18}
1	195	23,63	c'_{18}
0	173	23,82	c''_{18}
0	16,819	26,69	

I	λ_l	ν_v	Bemerkungen
1	3516,631	28 428,21	a_{19}
0 u	596	28,48	
1 u	227	31,48	b_{19}
1	15,803	34,90	c''_{19}
1	185	39,89	a_{20}
0	164	40,06	
1	14,797	43,04	b_{20}
1	398	46,28	c'_{20}
1	365	46,53	c''_{20}
1	13,682	52,07	a_{21}
00	247	55,59	b_{21}
1	12,938	58,10	c''_{21}
1	138	64,58	a_{22}
0	11,838	67,01	
1 u	775	67,52	b_{22}
0 u	427	70,34	c''_{22}
1	10,547	77,48	a_{23}
1	184	80,42	b_{23}
1 u	09,821	83,37	c''_{23}
1	08,909	90,77	a_{24}
1	559	93,61	b_{24}
0	244	96,17	c''_{24}
1	07,223	504,47	a_{25}
1	06,867	07,36	b_{25}
1	548	09,95	c'_{25}
1	495	10,38	c''_{25}
0	05,484	18,61	a_{26}
0	172	21,14	b_{26}
00	04,887	23,46	c''_{26}
0	03,716	33,00	a_{27}
0	385	35,94	b_{27}
00	092	38,07	c''_{27}
0	01,880	47,96	a_{28}
0	578	50,42	b_{28}
00	337	52,39	c''_{28}
1	3755,444	26 620,48	α_8
2	420	20,65	α_7
2	390	20,86	α_9
1	304	21,47	α_6
2	270	21,72	α_{10}
00	211	22,13	
0	174	22,40	
1	145	22,60	α_5
2	083	23,04	α_{11}
1	008	23,57	
3	54,981	23,77	β_8
2	932	24,11	$\alpha_4\ \beta_7\ \beta_9$
1	900	24,34	
1	857	24,65	α_{12}
3	838	24,78	β_{10}
1	759	25,34	β_6
0	664	26,01	α_3
1	645	26,14	β_{11}
2 d	551	26,81	β_4
2	498	27,12	α_{13}
2	480	27,32	

I	λ_l	ν_v	Bemerkungen
3 d	3754,418	26 627,75	β_{12}
0	356	28,19	a_2
1	340	28,31	γ'_{10}
2	305	28,55	β_3
3	173	29,49	$a_{14}\,\gamma'_{11}$
3	152	29,64	$\beta_{13}\,\gamma''_{11}$
1	108	29,95	
0	53,973	30,91	β_2
1	954	31,05	γ'_{12}
1	919	31,29	
00	835	31,88	
1	764	32,40	$a_{15}\,\beta_{14}$
1	743	32,54	
0	678	33,01	
1	658	33,15	γ'_{13}
1	630	33,35	γ''_{13}
1	457	34,58	
2	323	35,51	β_{15}
2	296	35,70	γ'_{14}
2 d	223	36,22	a_{16}
00	112	37,01	
00	52,983	37,93	
0	895	38,55	β_{16}
2 u	854	38,85	γ''_{15}
1 u	830	39,02	
1	665	40,19	a_{17}
00	541	41,07	a_3
1 u	412	41,98	
0	397	42,09	γ'_{16}
0	290	42,85	β_{17}
1	262	43,05	
1	107	44,15	
1	042	44,61	a_{18}
2 d	51,860	45,91	γ''_{17}
0	794	46,37	a_8
1 d	590	47,82	β_{18} Anomalie
0	507	48,41	β_{18} Anom. b_2
1	360	49,46	a_{19}
0	290	49,95	γ'_{18}
1	265	50,13	γ''_{18}
0 u	010	51,94	a_4
2	50,980	52,16	β_{19}
0	820	53,29	b_3
2	618	54,72	$a_{20}\,\gamma''_{19}$
1	592	54,90	
1 u	445	55,95	
1	246	57,37	β_{20}
1	148	58,07	a_5
1 u	084	58,53	b_4
1	49,896	59,85	γ'_{20}
1	808	60,49	a_{21}
1	753	60,88	
1	462	62,95	β_{21}
2	269	64,32	b_5
2	224	64,63	a_6
1	085	65,64	γ'_{21}
1	3749,058	26 665,83	γ''_{21}
1	48,948	66,60	a_{22}
00	713	68,27	
0	585	69,19	β_{22}
1	415	70,39	b_6
2	285	71,33	
3	253	71,55	$\gamma'_{22}\,a_7$
0	010	73,27	a_{23}
00	47,672	75,68	β_{23} Anomalie
00	591	76,26	β_{23} Anomalie
0	512	76,82	
3	464	77,16	b_7
0	355	77,94	$\gamma''_{23}\,c'_6$
2	216	78,92	a_8
00	113	79,65	
00	022	80,31	a_{24}
00	46,904	81,14	
00	760	82,17	
0	676	82,77	β_{24}
1	525	83,85	c''_7
1	478	84,19	b_8
2	128	86,67	a_9
2	45,615	90,33	c'_8
1	405	91,82	b_9
1	44,960	94,99	a_{10}
0	600	97,55	c'_9
1	564	97,81	c''_9
1	542	97,97	
2 u	295	99,73	b_{10}
2	43,750	703,62	a_{11}
2	525	05,23	c'_{10}
0	485	05,52	c''_{10}
1	101	08,25	b_{11}
1	42,477	12,71	a_{12}
0	362	13,53	c'_{11}
1	327	13,78	c''_{11}
1	41,872	17,03	b_{12}
2	168	22,05	c'_{12}
2	147	22,20	a_{13}
1	40,552	26,45	b_{13}
0	39,872	31,32	c'_{13}
0	842	31,53	c''_{13}
1	739	32,26	a_{14}
1	201	36,11	b_{14}
1	38,571	40,62	c'_{14}
00	542	40,83	c''_{14}
1	303	42,53	a_{15}
1	37,764	46,40	b_{15}
1	141	50,85	c''_{15}
1	36,798	53,31	a_{16}
00	192	57,64	b_{16} Anomalie
0	35,723	61,00	c'_{16}
0	235	64,50	a_{17}
0	34,721	68,18	b_{17}
0	176	72,09	c''_{17}
0	33,612	76,13	a_{18}

I	λ_l	ν_v	Bemerkungen	I	λ_l	ν_v	Bemerkungen
0	3733,133	26 779,54	b_{18}	00	3804,295	26 278,66	
0	32,633	83,15	c'_{18}	2	240	79,03	β_{11}
00	606	83,35	c''_{18}	3	159	79,59	$\beta_4 \gamma'_8 \gamma''_7$
0	31,934	88,38	a_{19}	0	115	79,90	γ'_9
0	458	91,58	b_{19}	2	095	80,04	$\alpha_3 \gamma'_6 \gamma''_9$
00	019	94,74	c'_{19}	2	071	80,20	$\alpha_{13} \gamma''_6$
0	30,968	95,10	c''_{19}	1	002	80,68	$\beta_{12} \gamma_{10}$
00	202	800,60	a_{20}	3	03,977	80,85	γ''_{10}
0	29,746	03,88	b_{20}	0	898	81,39	$\beta_3 \gamma''_5$
0	289	07,17	c'_{20}	00	873	81,56	
00	259	07,39	c''_{20}	2	804	82,04	γ'_{11}
0	28,391	13,62	a_{21}	1	783	82,18	γ''_{11}
00	27,971	16,65	b_{21} Anomalie	2	683	82,87	$\alpha_{14} \beta_{13}$
00	892	17,21	b_{21} Anomalie	0	646	83,12	a_2
0	540	19,75	c''_{21}	2	579	83,59	γ'_{12}
0	26,549	26,87	a_{22}	1	546	83,82	$\beta_2 \gamma''_3 \gamma''_{12}$
0	125	29,92	b_{22}	2	302	85,51	$\beta_{14} \gamma'_2$
0	25,715	32,88	c'_{22}	0	268	85,74	γ'_{13}
00	683	33,10	c''_{22}	2	232	85,98	$\alpha_{15} \gamma''_{13}$
0	24,633	40,67	a_{23}	0	211	86,15	
0	217	43,69	b_{23}	00	02,979	87,74	γ''_1
0	23,788	46,77	c''_{23}	0	942	88,00	
0	22,664	54,87	a_{24}	1	903	88,27	γ'_{14}
0	266	57,74	b_{24}	0	864	88,54	γ''_{14}
00	21,897	60,41	c'_{24}	2 u	844	88,68	β_{16}
00	867	60,63	c''_{24}	2	710	89,60	α_{16}
0	20,636	69,51	a_{25}	00	652	90,00	a_1
0	245	72,33	b_{25}	0	463	91,30	γ'_{15}
00	19,859	75,13	c''_{25}	1	436	91,49	γ''_{15}
0	18,568	84,46	a_{26}	1	342	92,14	β_{15}
0	180	87,26	b_{26}	1	133	93,59	α_{17}
00	17,852	89,63	c'_{26}	1	01,965	94,75	γ'_{16}
00	806	89,96	c''_{26}	0	934	94,97	$\gamma''_{16} a_2$
0	16,416	900,02	a_{27}	0	774	96,07	
0	042	02,73	b_{27}	1	746	96,26	β_{17}
00	15,685	05,31	c''_{27}	0	617	97,16	b_1
00	14,394	14,67		0	501	97,97	
0	225	15,89	a_{28}	1	480	98,10	α_{18}
0	13,867	18,48	b_{28}	0	395	98,70	γ'_{17}
00 u	522	20,98	c'_{28}	1	375	98,83	γ''_{17}
2	3804,997	26 273,81	a_8	0	177	300,20	a_3
2	977	73,91	α_7	1	121	00,59	β_{18}
2	952	74,10	α_9	0	112	00,65	
00	926	74,29		1	3800,990	01,51	b_2
1	874	74,63	α_6	3	768	03,03	$\alpha_{19} \gamma'_{18}$
2	824	74,98	α_{10}	0	741	03,22	γ''_{18}
00	806	75,12		0	581	04,32	c''_1
0	695	75,89	α_5	2	416	05,47	β_{19}
1	643	76,24	α_{11}	2	385	05,69	a_4
2	596	76,58	$\beta_7 \beta_8$	1	275	06,44	b_3
1	545	76,93	β_9	0	067	07,88	γ'_{19}
1	509	77,18	β_6	1	3799,994	08,40	
2	432	77,70	$\alpha_4 \beta_{10}$	2 u	974	08,53	$\alpha_{20} c'_2$
2	390	78,00	α_{12}	1	640	10,83	β_{20}
2	365	78,17	β_5	0	610	11,05	

I	λ_l	ν_v	Bemerkungen	I	λ_l	ν_v	Bemerkungen
1	3799,565	26 311,36		3	3791,528	26 367,14	$a_{12}\ c'_{11}$
1	520	11,67		2	495	67,37	c''_{11}
2	497	11,84	$a_5\ b_4$	2	90,957	71,11	b_{12}
1	323	13,03	γ'_{20}	2 u	283	75,79	c'_{12}
1	291	13,26	γ''_{20}	2	250	76,03	c''_{12}
1 u	251	13,53	c'_3	2	153	76,69	a_{13}
1	148	14,24	α_{21}	0	058	77,36	
1	98,799	16,66	β_{21}	1	89,589	80,63	b_{13}
2	656	17,65	b_5	00	243	83,03	
2	608	17,99		0	88,955	85,03	c'_{13}
1	547	18,41	$\gamma'_{21}\ a_6$	1	920	85,29	c''_{13}
1	497	18,76	$\gamma''_{21}\ c'_4$	2	703	86,79	a_{14}
0	472	18,91	c''_4	1	176	90,45	b_{14}
0	248	20,48	α_{22}	1	87,578	94,62	c'_{14}
1	97,904	22,87	β_{22}	2 u	202	97,25	a_{15}
1	734	24,04	b_6	0	86,715	00,65	
2	689	24,36	c''_5	1	676	400,92	b_{15}
0	613	24,88	γ'_{23}	1	118	04,81	c'_{15}
00	588	25,06	γ''_{23}	1	087	05,02	c''_{15}
2	535	25,42	a_7	1	85,634	08,18	a_{16}
00	387	26,45		0	401	09,81	
0	273	27,23	α_{23}	10	149	11,57	b_{16}
0	96,936	29,57	β_{23}	1 u	84,598	15,41	c_{16}
2	853	30,15	c'_6	1 u	005	19,55	a_{17}
1	810	30,45	c''_6	1	83,511	23,00	b_{17}
1	767	30,75	b_7	0	033	26,33	c'_{17}
00	641	31,63	γ'_{24}	00	82,976	26,73	c''_{17}
1	458	32,89	a_8	1	318	31,33	a_{18}
0	440	33,01		1	81,855	34,57	b_{18}
0	240	34,40	α_{24}	0	383	37,87	c'_{18}
1	95,920	36,63	c'_7	0	338	38,18	c''_{18}
1	883	36,88	c''_7	00	80,571	43,54	a_{19}
1 u	758	37,75	b_8	0	117	46,72	b_{19}
00	638	38,58		00	79,678	49,79	c'_{19}
2	321	40,78	a_9	00	635	50,09	c''_{19}
00	168	41,84	α_{25}	0	78,765	56,18	a_{20}
1	94,928	43,51	c'_8	0	434	58,51	
0	887	43,79	c''_8	00	336	59,19	b_{20}
1	639	45,52	b_9	0	287	59,54	
00	532	46,26		00	77,905	62,21	c'_{20}
1	116	49,16	a_{10}	0	858	62,54	c''_{20}
00	93,984	50,06		00	76,900	69,25	a_{21}
00	856	50,96	c'_9	0	486	72,14	b_{21}
1	816	51,24	c''_9	0 u	070	75,07	c'_{21}
00	658	52,32		0	040	75,28	c''_{21}
1	477	53,59	b_{10}	0	74,977	82,73	a_{22}
1	92,858	57,88	a_{11}	0	574	85,57	b_{22}
00	832	58,06		0	174	88,37	c_{22}
1	740	58,71	c'_{10}	0	73,973	96,80	a_{23}
00	718	58,86	c''_{10}	0	579	99,56	b_{23}
2	234	62,22	b_{11}				

Ausdrücke lassen sich für die Endzustände bilden. Graphisch berechnet, ergaben sich hierfür folgende Werte:

$$A = 7{,}505 \qquad B = 7{,}510 \qquad C = 7{,}51$$
$$A' = 6{,}721 \qquad B' = 6{,}726 \qquad C' = 6{,}72.$$

n gibt die Kernschwingungszahl an, und k hat hier dieselbe Bedeutung wie in (2). Für k bzw. k' erhalten wir

$$k = 0{,}0904 \qquad k' = 0{,}0745.$$

Die Berechnung von p bzw. p' ergab

$$p = 0{,}005\,94 \qquad p' = 0{,}055\,23.$$

In dem Energieausdruck (3) wurde der Einfluß der Kernschwingungen und der Rotation auf das Trägheitsmoment des Moleküls nicht berücksichtigt. Dieser Einfluß ist wohl in dem zweiten und dem dritten Term in (5) zu suchen, so daß wir bei einem direkten Vergleich von (4) und (5) schreiben können: $\dfrac{h}{2\pi^2 J_m^n c} = A - k \cdot n - p \cdot m.$

Die Werte der Funktionen φ_1, φ_2, φ_3 sind, aus den Relationen in (5) berechnet, in Tabelle 4 und 5 gegeben. Es geht daraus hervor, daß diese Funktionen von n bzw. n' unabhängig sind, d. h. die Elektronenimpulskomponenten ϱ und σ scheinen von den Kernschwingungen nicht beeinflußt zu sein. Ferner geht aus den Tabellen hervor, daß der Wert von $\varphi_3(1/m)$ alternierend mit m verläuft. Dies Ergebnis dürfte einen Beitrag zur Deutung der Dubletten im $c\gamma$-Zweig geben können.

Zusammenfassung. 1. Das System der zweiten positiven Stickstoffbanden wurde in einem Niveauschema zusammengestellt, wobei im Anfangszustande fünf, im Endzustande wenigstens zwölf Kernschwingungszustände vorhanden sind. Die Zahl der Kernschwingungen im Anfangszustande ist scharf nach oben begrenzt.

2. Die Kombinationen der Anfangszustände der Banden 3371, 3577, 3805 ($n = 0$) und der Banden 3536, 3755 ($n = 1$) wurden geprüft. Zwei Störungen des Zustandes $n = 1$ wurden gefunden.

3. Der Einfluß der Kernschwingungen und der Rotation des Moleküls auf das Trägheitsmoment desselben läßt sich durch folgende einfache Relation ausdrücken: $\dfrac{h}{2\pi^2 J_m^n c} = A - k \cdot n - p \cdot m.$

4. Das Elektronenimpulsmoment des Moleküls scheint von den Kernschwingungen nicht beeinflußt zu sein.

Lund, 5. Juni 1924.

Über den elektrooptischen Kerreffekt bei Gasen.

Von **G. Szivessy** in Münster i. W.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1924.)

§ 1. Einleitung. § 2. Optischer Teil der Versuchsanordnung. § 3. Gaskondensator und elektrisches Feld. § 4. Meßverfahren. § 5. Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke. § 6. Messungsergebnisse bei Änderung der Wellenlänge und des Druckes. § 7. Abhängigkeit der Kerrschen Konstante vom Druck. § 8. Abhängigkeit der Kerrschen Konstante von der Wellenlänge. § 9. Absolute Werte. § 10. Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung. Der elektrooptische Kerreffekt ist bekanntlich die Erscheinung, daß ein durchsichtiger isotroper Körper unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes doppelbrechend wird und sich dann verhält wie ein optisch einachsiger Kristall mit parallel der Feldrichtung liegender optischer Achse; für ihn gilt das schon von Kerr[1]) gefundene Gesetz

$$\varphi = B l \mathfrak{E}^2, \tag{1}$$

wobei φ die relative Verzögerung zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle, l die Länge des Lichtweges in dem betreffenden Körper, $\mathfrak{E}$ die äußere elektrische Feldstärke und B eine Materialkonstante ist. B heißt die Kerrsche oder elektrooptische Konstante, falls φ in Wellenlängen, l in cm und $\mathfrak{E}$ in absoluten Einheiten ausgedrückt wird.

Den verschiedenen, auf dem Boden der klassischen Elektrodynamik stehenden Theorien, die man zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellt hat, und die neuerdings von Herzfeld[2]) vom Standpunkte der Quantentheorie dargestellt wurden, ist die Annahme gemeinsam, daß die Moleküle des isotropen Körpers anisotrop gebundene, regellos orientierte Oszillatoren sind, die durch die Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes eine durch die Wärmebewegung behinderte teilweise Ausrichtung erfahren. Die einzelnen Theorien unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Frage, ob die Moleküle erst ein durch das äußere Feld erzwungenes Moment erhalten [Langevin[3]), Voigt[4]], oder ob sie bereits von vornherein fertige elektrische Momente besitzen [Born[5])]; dabei kommt dann auch

[1]) J. Kerr, Phil. Mag. (5) **9**, 157, 1880.
[2]) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **69**, 369, 1922.
[3]) P. Langevin, C. R. **151**, 475, 1910; Le Radium **7**, 249, 1910.
[4]) W. Voigt, Gött. Nachr. 1912, S. 577, 832, 861; 1913, S. 215.
[5]) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 215, 1918.

noch die Beeinflussung dieser Dipole durch die äußeren Felder der übrigen Moleküle in Betracht [Gans[1])].

Die bisherigen Beobachtungen über den elektrooptischen Kerreffekt, die zur Nachprüfung dieser Theorien und der aus ihnen gezogenen Folgerungen dienen können, beziehen sich fast ausschließlich auf Flüssigkeiten, offenbar weil bei diesen die Messungen am leichtesten durchgeführt werden können. Die Kenntnis des elektrooptischen Verhaltens der Gase erscheint aber nicht minder wichtig, da bei diesen die Verhältnisse am einfachsten liegen und den bei den molekularen Orientierungstheorien gemachten Voraussetzungen am nächsten kommen dürften. Das Vorhandensein des elektrooptischen Kerreffektes bei Gasen wurde zwar schon früher von Hansen[2]) nachgewiesen, doch hat dieser seine sämtlichen Messungen mit unzerlegtem Lichte ausgeführt; sie sind daher für die quantitative Nachprüfung irgend einer Theorie nicht ausreichend und haben mehr orientierende Bedeutung.

Eine systematische Untersuchung des elektrooptischen Kerreffektes bei Gasen erforderte zunächst Feststellung des Einflusses der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ auf die relative Verzögerung ψ; ferner, im Falle der Gültigkeit des Gesetzes (1), Ermittlung der Abhängigkeit der Kerrschen Konstante B von Wellenlänge, Druck und Temperatur. Im folgenden wird über einige diesbezügliche Beobachtungen berichtet. Da die Messung der Temperaturabhängigkeit sich als mit großen Schwierigkeiten verknüpft erwies und noch nicht in befriedigender Weise durchgeführt werden konnte, enthält die vorliegende Mitteilung zunächst bei konstanter Temperatur ausgeführte Messungen, welche die Prüfung des Kerrschen Gesetzes (1), sowie die Dispersion und Druckabhängigkeit der Kerrschen Konstante betreffen.

§ 2. Optischer Teil der Versuchsanordnung. Der optische Teil der Versuchsanordnung ergibt sich aus der schematischen Darstellung in Fig. 1. In dieser bedeutet L die Lichtquelle, deren unzerlegte Strahlung durch den achromatischen Kondensor K_1 auf den Eintrittspalt S_1 des Monochromators M vereinigt wurde. Das aus dessen Austrittspalt S_2 austretende, angenähert monochromatische Licht wurde durch die achromatische Linse K_2 parallel gemacht und durchlief dann die folgenden Apparatenteile: das polarisierende Nicol P, den mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Meßkondensator G, den als Meßinstrument

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921.
[2]) R. Leiser, Phys. ZS. **12**, 955, 1911; D. E. Hansen, Diss. Karlsruhe 1912.

für die Doppelbrechung benutzten Braceschen Halbschattenkompensator *Br*, das analysierende Nicol *A* und das auf die Trennungslinie des Halbschattenkompensators eingestellte Beobachtungsfernrohr *D*.

Die übrigen in Fig. 1 dargestellten Teile der Versuchsanordnung werden weiter unten (§ 3) besprochen.

Die Lichtquelle *L* war eine Zeiss-Bogenlampe mit Handregulierung und senkrecht zueinander gestellten Kohlen. Da die zu untersuchenden Doppelbrechungen sehr klein waren, bedurfte es bei der hier benutzten Meßmethode großer Lichtintensitäten. Als Kohlen haben sich

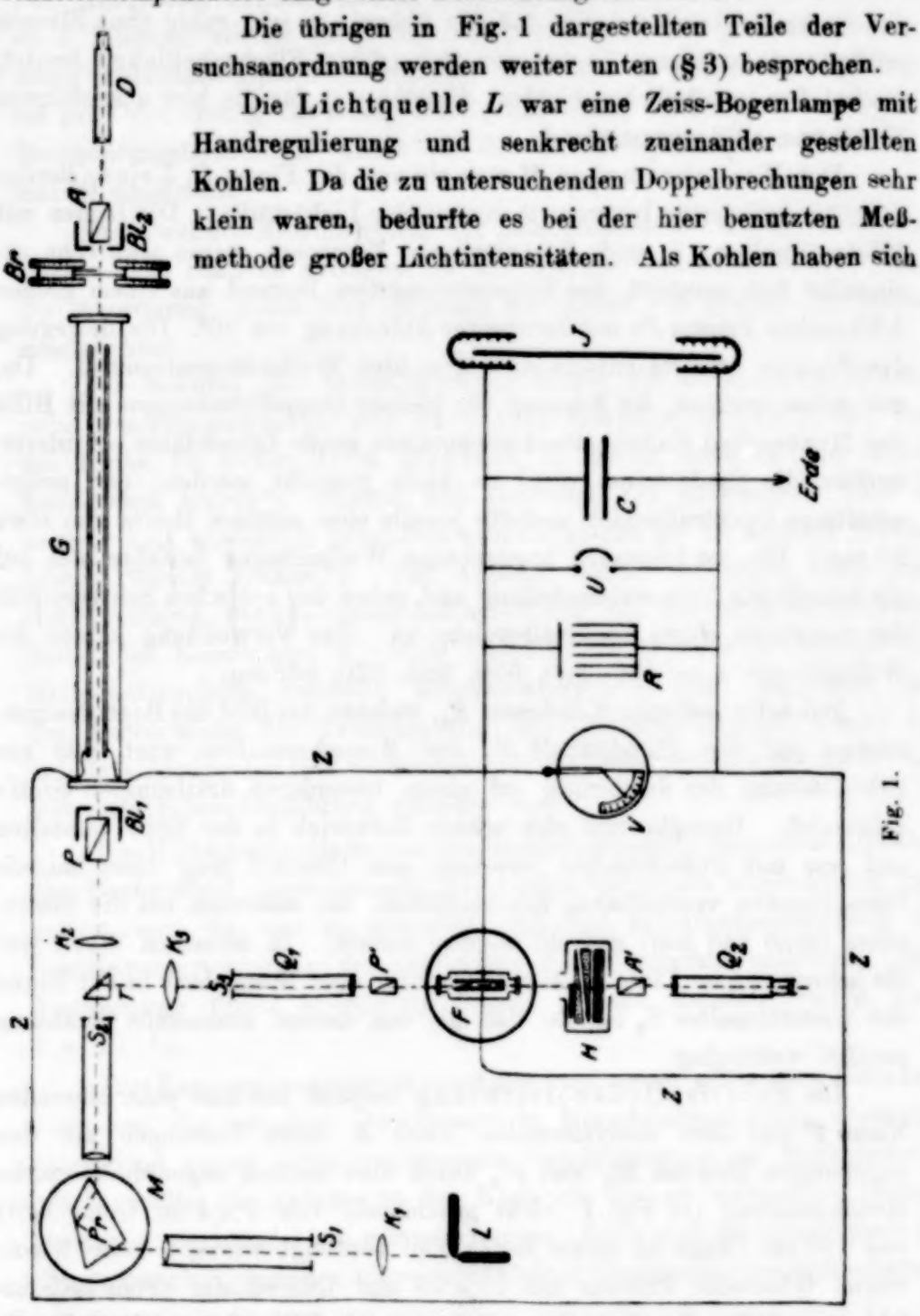


Fig. 1.

Goerz-Kohlen (System Beck) gut bewährt. Die mit einem dünnen Kupfermantel umgebene positive Kohle hatte einen Durchmesser von 5 mm, die

zugehörige (nicht verkupferte) negative Kohle einen solchen von 6 mm; die Lampe wurde mit Gleichstrom von etwa 25 Amp. betrieben, als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt. Der Vorteil der Goerz-Kohlen lag darin, daß das Abbrennen sehr ruhig ohne Zischen erfolgt und der kleine Krater eine viel größere Flächenhelligkeit besitzt, als bei den gewöhnlichen Kohlen; dieselbe war für die hier ausgeführten Messungen völlig ausreichend.

Der Monochromator *M* war ein von der Firma C. Leiss (Berlin-Steglitz) geliefertes Instrument von großer Lichtstärke. Die beiden mit Bilateralspalten (S_1 und S_2) versehenen Fernrohre waren senkrecht zueinander fest montiert, das Dispersionssystem bestand aus einem großen Abbeschen Prisma *Pr* mit konstanter Ablenkung von 90°. Die Bewegung des Prismas erfolgte mittels einer geeichten Wellenlängentrommel. Da, wie schon erwähnt, die Messung der kleinen Doppelbrechungen mit Hilfe des Braceschen Halbschattenkompensators große Intensitäten erforderte, durften die Spaltbreiten nicht zu klein gemacht werden; der ausgeschnittene Spektralbereich umfaßte jeweils eine mittlere Breite von etwa 20 mμ. Die im folgenden angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf die betreffende Trommeleinstellung und geben den optischen Schwerpunkt des benutzten engen Spektralbereichs an. Zur Verwendung kamen die Wellenlängen $\lambda = 486, 520, 550, 589, 620, 656\,m\mu$.

Der achromatische Kondensor K_1, welcher das Bild des Bogenlampenkraters auf den Eintrittspalt S_1 des Monochromators warf, war zur Erleichterung der Justierung auf einem besonderen dreibeinigen Stativ aufgesetzt. Dasselbe ließ sich mittels Zahntrieb in der Höhe verstellen und war mit Fußschrauben versehen; sein Oberteil trug einen mittels Feinschrauben verstellbaren Kreuzschlitten, der außerdem um die Stativachse (grob und fein) gedreht werden konnte. In derselben Weise war die achromatische Linse K_2 montiert, deren eine Brennebene in der Ebene des Austrittspaltes S_2 lag, so daß die von diesem kommende Strahlung parallel weiterging.

Die Polarisationsvorrichtung bestand aus dem polarisierenden Nicol *P* und dem analysierenden Nicol *A*, deren Fassungen mit den zugehörigen Blenden Bl_1 und Bl_2 durch eine seitlich angeordnete starke Messingschiene (in Fig. 1 nicht gezeichnet) von 2×4 cm Querschnitt und 130 cm Länge zu einem festen Teil vereinigt waren. Beide Nicols waren Glansche Prismen mit 10×10 mm Querschnitt (Polarisationsfeld etwa 30°). Der Polarisator ließ sich mit Hilfe eines kleinen Hebels drehen und wurde so festgeklemmt, daß seine Polarisationsebene einen

Winkel von ungefähr 45° mit der durch Strahlengang und Richtung des (weiter unten zu besprechenden) elektrischen Feldes gelegten Ebene bildete. Der Analysator konnte mittels eines Hebels grob und nach Anziehen einer Klemme mittels einer Mikrometerschraube fein gedreht werden. Beide Polarisationsprismen befanden sich stets in gekreuzter Stellung; bei der Orientierung des Analysators (Einstellung auf Dunkel) wurde das Beobachtungsfernrohr D scharf auf den Austrittspalt S_3 des Monochromators eingestellt.

Die erwähnte Messingschiene der Polarisationseinrichtung wurde von zwei starken Stativen getragen, die eine Höhen- und Seitenverschiebung der Anordnung, sowie eine Neigung der Achse der ganzen Apparatur ermöglichten.

Zur Messung der Doppelbrechung diente ein Braescher Halbschattenkompensator mit variabler Empfindlichkeit, der von der Firma Fr. Schmidt & Haensch in Berlin stammte und früher beschrieben wurde[1]); Theorie und Gebrauch des Instruments sind in neuerer Zeit wiederholt behandelt worden, so daß sie als bekannt vorausgesetzt werden können[2]). Der Apparat wurde von einem Präzisionsstativ getragen, welches ebenso beschaffen war, wie das vorhin beschriebene Stativ des Kondensors K_1: seine Orientierung erfolgte derart, daß die Halbschattenplatte zwischen Kompensatorplatte und Analysator lag. Zur Beobachtung der Trennungslinie der Halbschattenplatte diente das mit dem Analysator fest verbundene kleine Beobachtungsfernrohr D, das mit einer Schneckenführung versehen war.

Die Halbschattenplatte war ein schwach gepreßter Glasstreifen, dessen das Gesichtsfeld durchziehende Trennungslinie scharf abgeschliffen und poliert war; sie war so orientiert, daß ihre Schwingungsrichtung die Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicols ungefähr halbierte. Ihre Verzögerung für $\lambda = 589\ \mathrm{m}\mu$ betrug in den meisten Fällen etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}\lambda$.

Die Kompensatorplatte bestand aus zwei genau gekreuzten Glimmerblättchen, die zwischen Deckgläsern in Kanadabalsam völlig blasenfrei eingekittet waren. Die resultierende Verzögerung φ der Kompensatorplatte mußte, in Anbetracht der Kleinheit der zu messenden Doppelbrechung, genügend klein gemacht werden. Zwar wird die Genauigkeit der Einstellung bei gegebener, hinreichend kleiner Verzögerung der Halbschatten-

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 311, 1921.

[2]) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 14. Aufl. 1923, S. 404.

platte um so größer, je näher φ an $\pi/2$ zu liegen kommt; andererseits wird dann aber die Änderung des Azimuts der Halbschatteneinstellung zu gering, falls die zu messende Doppelbrechung sehr klein ist. Die relative Verzögerung φ der Kompensatorplatte für die einzelnen benutzten Wellenlängen, ermittelt in der üblichen Weise mit Hilfe einer Eichplatte [1]), ist in Tabelle 1 angegeben. Die Eichplatte war eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte, deren relative Verzögerung für die Wellenlänge $\lambda = 589$ mμ den Wert $\bar{\varphi} = 0{,}230\,\lambda$ besaß; die Ermittlung von $\bar{\varphi}$ erfolgte mit Hilfe eines Soleilschen Halbschattenkompensators [2]).

Tabelle 1.

λ (in mμ) . .	486	520	550	589	620	656
$\varphi \cdot 10^3$ (in λ)	5,89	5,17	4,55	3,66	3,09	2,58

Die Herstellung dieser schwach verzögernden Kompensatorplatte aus zwei gekreuzten Glimmerblättchen mit wenig differierenden Gangunterschieden war ziemlich mühsam und gelang erst nach einiger Übung in zufriedenstellender Weise. Auch die genaue Einstellung der Halbschattenazimute bei den kleinen, hier zur Messung kommenden Doppelbrechungen erforderte selbst bei großer Intensität der Strahlung eine gewisse Fertigkeit; sie ließ sich nur bei sorgfältigster Justierung des ganzen optischen Aufbaus, bei völliger Verdunklung des Zimmers und Vermeidung jeden fremden Lichtes durchführen, nachdem das Auge im Photometrieren geringer Intensitäten eine gewisse Schulung gewonnen hatte.

Bei der Messung der elektrischen Doppelbrechung wurde zunächst der Halbschattenplatte durch leichte Pressung die erforderliche Verzögerung erteilt und dann das Halbschattenazimut α der Kompensatorplatte ermittelt, bevor das elektrische Feld an die Platten des Gaskondensators angelegt war. Die Einschaltung des Feldes rief dann eine Störung der Halbschatteneinstellung hervor, und um diese wieder herzustellen, mußte die Kompensatorplatte gedreht werden. Ist α' das neue Halbschattenazimut der Kompensatorplatte, so ist die durch das Feld hervorgerufene relative Verzögerung ψ zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle, ausgedrückt in Wellenlängen, durch die Formel gegeben

$$\psi = \frac{\Phi}{\sin 2\beta}, \qquad (2)$$

[1]) G. Szivessy, l. c.; F. Kohlrausch, l. c., S. 405.

[2]) G. Szivessy, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 271, 1919; F. Kohlrausch, l. c., S. 403.

wobei

$$\Phi = \frac{1}{2\pi} \sin \varphi \, (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha) \qquad (3)$$

gesetzt ist und β das Azimut des elektrischen Feldes bedeutet. β war, wie schon erwähnt, nahezu gleich 45° und blieb bei allen Messungen konstant, so daß — Gültigkeit des Kerrschen Gesetzes (1) vorausgesetzt — bei gleichen Feldstärken die nach (3) ermittelten Werte Φ den entsprechenden Kerrschen Konstanten proportional waren; der in (2) auftretende Faktor $\frac{1}{\sin 2\beta}$ brauchte nur bei absoluten Messungen berücksichtigt zu werden (vgl. § 9).

§ 3. Gaskondensator und elektrisches Feld. Der Gaskondensator (Fig. 1, G) war so angeordnet, daß die Ebenen seiner Platten ungefähr vertikal standen und mit den Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicols einen Winkel von ungefähr 45° bildeten; er ist in Fig. 2 durch einen vertikalen Achsenschnitt, sowie durch einen Schnitt aa senkrecht zur Achse veranschaulicht.

Die Platten des Kondensators (Fig. 2, P) waren rechteckige Messingstreifen von 100 cm Länge, 2 cm Breite und 0,3 cm Dicke; sie wurden durch zwei 1 cm starke Ebonitscheiben s_1, s_2, welche die Form von Kreissegmenten besaßen und oben durch die ebenfalls aus Ebonit bestehenden Leisten q_1, q_2 überdeckt waren, in ihren Lagen gehalten. Die Leisten q waren durch versenkte Schrauben sowohl mit den Kondensatorplatten, als auch mit den Scheiben s_1, s_2 fest verschraubt. Der Plattenabstand betrug 0,4 cm; die Ebonitleisten t (1,5 × 0,9 × 0,3 cm Abmessung), die ebenfalls durch kleine versenkte Schrauben mit den Kondensatorplatten verbunden waren, dienten dazu, den Plattenabstand auf alle Fälle, auch nach Anlegen des elektrischen Feldes konstant zu halten. Sämtliche Ebonitteile waren mit Schellack getränkt, wodurch eine erhebliche Verbesserung der Isolation erzielt wurde. Die einander zugewandten Flächen der Kondensatorplatten mußten zur Vermeidung von Reflexionen des hindurchgeschickten Lichtes geschwärzt werden; die Schwärzung erfolgte in der Weise, daß Kienruß mit Alkohol zu einem knollenfreien Brei angerieben und nach Zusatz von etwas verdünnter alkoholischer Schellacklösung in gleichmäßig dünner Schicht aufgetragen wurde.

Der Kondensator befand sich, ähnlich wie bei Hansen[1]), in einem 113 cm langen Glasrohr R von 3,7 cm lichtem Durchmesser; er wurde

[1]) D. E. Hansen, l. c.

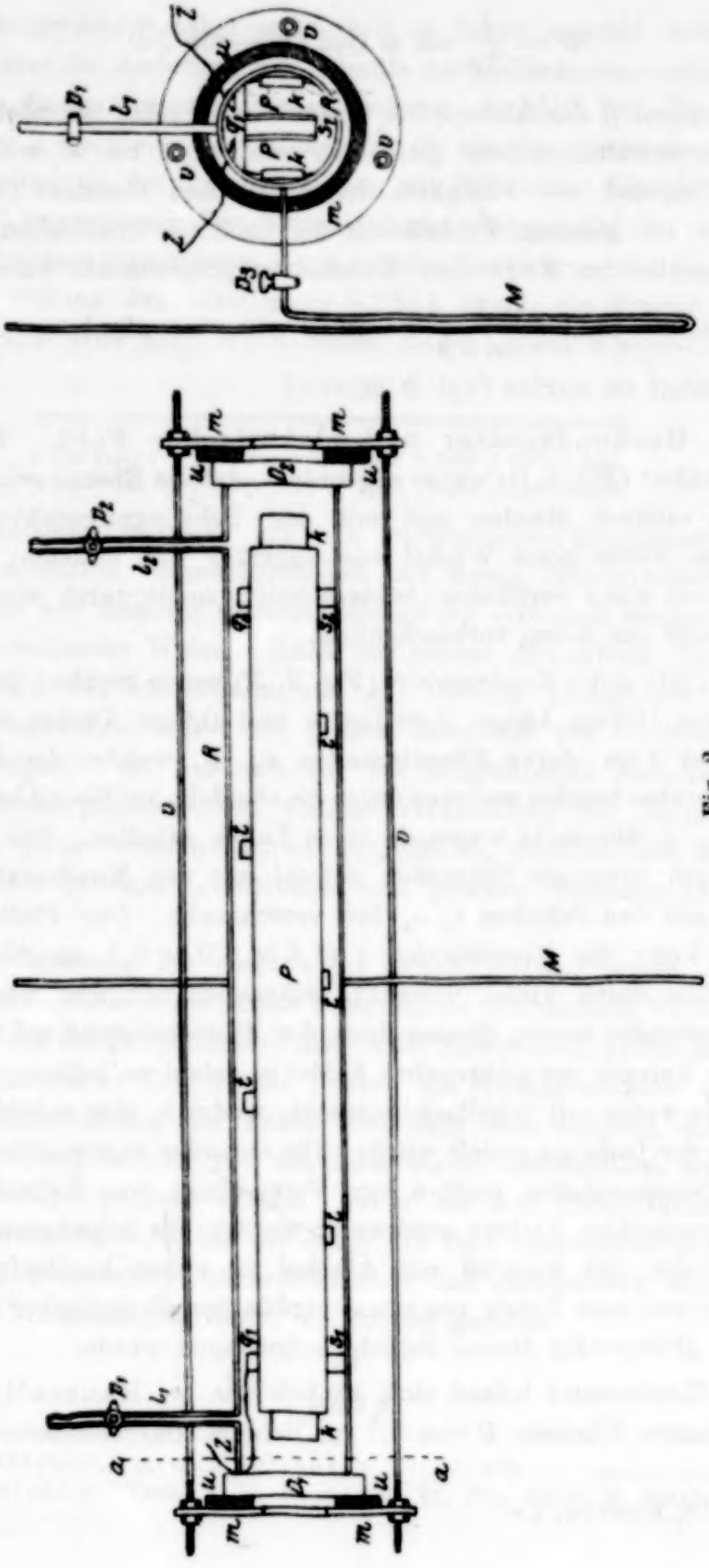


Fig. 2.

durch vier kleine Ebonitkeile k, die zwischen die Scheiben s_1, s_2 und die Wand des Glasrohres geschoben waren, in seiner Lage festgeklemmt.

Die Enden des Glasrohres waren eben abgeschliffen und durch zwei planparallele, spannungsfreie Glasplatten D_1 und D_2 verschlossen, die mit Picein aufgekittet und mittels Wachs-Kolophonium abgedichtet waren. Die sehr dünnen, zu den Kondensatorplatten führenden Zuleitungsdrähte z waren unmittelbar durch die Kittung hindurchgeführt und an den Kondensatorplatten durch die oben erwähnten versenkten Schrauben befestigt. l_1 und l_2 waren zwei mit Hähnen p_1, p_2 versehene Ansatzrohre, die zur Durchleitung des betreffenden zu untersuchenden Gases dienten. Seitlich war das Quecksilbermanometer M angeblasen, dessen kurzer Schenkel 60 cm und dessen langer Schenkel 110 cm lang war; die Quecksilbersäule reichte aus, um Überdrucke von reichlich 90 cm messen zu können. Durch den Hahn p_3 konnte das Manometer von dem übrigen Gasraum abgesperrt, bzw. mit ihm in Verbindung gesetzt werden.

Ein Abspringen der aufgekitteten Verschlußplatten D_1 und D_2 bei Überdruck wurde durch die beiden Messingplattenringe m (äußerer Durchmesser 6 cm, innerer Durchmesser 2 cm, Dicke 0,25 cm) verhindert, welche durch drei dünne, an den Enden mit Gewinden und Muttern versehene Eisenstäbe v miteinander verschraubt waren; zwischen Messingplatten m und Verschlußplatten D befanden sich die 0,6 cm starken Gummiringscheiben u. Da der durch die Messingplatten auf die Verschlußplatten ausgeübte Druck ziemlich vollständig in Richtung des Strahlenganges wirkte, blieben die Verschlußplattten spannungsfrei; jedenfalls war die etwa hervorgerufene Doppelbrechung so gering, daß sie mit Hilfe der hier beschriebenen optischen Anordnung nicht nachgewiesen werden konnte.

Das den Kondensator enthaltende Glasrohr wurde von zwei starken Stativen getragen und konnte zwecks Orientierung vertikal und horizontal bequem verschoben werden; es war so in den Strahlengang gebracht, daß die Kondensatorplatten von der hindurchgehenden Parallelstrahlung nicht merklich gestreift wurden.

Das elektrische Feld wurde von einer Elektrisiermaschine (Fig. 1, J) erzeugt, die von einem Gleichstrommotor getrieben wurde; in den meisten Fällen wurde eine Wimshurst-Maschine der Firma Leybold (Köln) benutzt, gelegentlich kam eine Wehrsen-Maschine zur Verwendung. Die Pole der Elektrisiermaschine lagen an den Zuleitungsdrähten z, der eine Pol war außerdem dauernd geerdet; um die stets auftretenden kleinen Schwankungen in der Elektrizitätszufuhr unwirksam zu machen, waren den

Polen zwei große Leidener Flaschen C parallel geschaltet, außerdem ein Spannungsregulator R, bestehend aus einer Zinkplatte und gegenüberstehendem System von Spitzen. Durch Änderung des Abstandes der Spitzen von der Platte, die durch Handregulierung mittels Schlittenführung erfolgte, ließ sich die Potentialdifferenz innerhalb weiter Grenzen ändern; mit Hilfe des Ausschalters U konnte das Feld im Gaskondensator momentan zum Erlöschen gebracht werden.

Zur Messung der Potentialdifferenz diente ein elektrostatisches Voltmeter V, dessen Skale mit Spiegel versehen war; durch geringes Beschweren des Zeigers ließ sich der Meßbereich bis 18 000 Volt erweitern. Die Eichung der Voltmeterskale erfolgte durch eine gleichzeitige Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung von Schwefelkohlenstoff. Zu dem Zwecke wurde in den Strahlengang ein totalreflektierendes Prisma T eingeschoben und durch die achromatische Linse K_3 ein Bild des Monochromatoraustrittspaltes S_2 auf den Kollimatorspalt S_3 eines Polarisationsspektrometers geworfen; Kollimator Q_1 und Beobachtungsfernrohr Q_2 des Spektrometers waren koaxial eingestellt. Auf dem Spektrometertischchen befand sich ein mit Schwefelkohlenstoff gefüllter Kerrscher Flüssigkeitskondensator F, der früher gelegentlich zur Messung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Doppelbrechung benutzt worden war[1]), und dessen Platten dem elektrostatischen Voltmeter parallel geschaltet waren. Polarisator P' und Analysator A' waren gekreuzte Glansche Polarisationsprismen, deren Schwingungsrichtungen mit der Feldrichtung einen Winkel von 45° bildeten. Die elektrische Doppelbrechung des Schwefelkohlenstoffs, der von Merck (Darmstadt) als „purissimum" bezogen worden war und nach längerer elektrischer Reinigung durch Anlegen allmählich steigender Spannungen schließlich hinreichend isolierte, wurde mit Hilfe des Soleilschen Halbschattenkompensators H gemessen[2]). Die Eichung der Voltmeterskale erfolgte nun in der Weise, daß die einem bestimmten Voltmeterskalenteil entsprechende Potentialdifferenz angelegt und gleichzeitig die durch sie erzeugte elektrische Doppelbrechung des Schwefelkohlenstoffs bei der Wellenlänge $\lambda = 589\ \mathrm{m}\mu$ ermittelt wurde. Aus der Größe der Doppelbrechung konnte dann in bekannter Weise unter Berücksichtigung der Dimensionen des Kondensators die angelegte Potentialdifferenz berechnet werden, da die Kerrsche Konstante des Schwefelkohlenstoffs genau bekannt ist[3]). Die

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **2**, 30, 1920.
[2]) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, l. c., S. 403.
[3]) L. Chaumont, Ann. de phys. (9) **4**, 61, 1915; **5**, 17, 1916.

Temperatur des Schwefelkohlenstoffs wurde durch ein in den Flüssigkeitskondensator ragendes kleines Quecksilberthermometer angezeigt.

Die Schwankungen der Potentialdifferenz betrugen bei den endgültigen Messungen nicht mehr als 0,8 Proz.

§ 4. Meßverfahren. Vor dem Füllen des Gaskondensators mit dem zu untersuchenden Gase mußte derselbe sorgfältig getrocknet werden, da schon geringe Spuren von Feuchtigkeit das Durchschlagen erleichterten und die Bildung von Gleitfunken entlang der Ebonitstützen begünstigten; es wurde deshalb längere Zeit unter gleichzeitigem Absaugen mittels der Wasserstrahlpumpe heiße, mit Phosphorpentoxyd getrocknete Luft durchgeleitet.

Zur Untersuchung kamen Schwefeldioxyd, Ammoniak und Kohlendioxyd.

Die Füllung geschah in der Weise, daß das eine Ansatzrohr l_1 (Fig. 2) mit der Wasserstrahlpumpe, das andere Ansatzrohr l_2 mit der Gaszuführung verbunden wurde. Die Gase befanden sich in verflüssigter Form in Stahlflaschen und wurden durch ein Druckreduzierventil in langsamem Strome durchgeleitet. Eine besondere Reinigung der Gase erfolgte nicht, es fand lediglich eine Trocknung (mittels Phosphorpentoxyd bzw. festem Ätznatron) statt. Nachdem das Gas den Kondensator einige Zeit durchstrichen hatte, wurden die Hähne p_2 und p_3 geschlossen und die an l_1 angeschlossene Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt. Alsdann wurde der Kondensator (nach Öffnung von p_3) erneut mit dem betreffenden Gase gefüllt und (nach Schließung von p_3) ausgepumpt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt, bis angenommen werden konnte, daß die letzten Spuren von Luft aus dem Kondensator entfernt waren. Durch allmähliches weiteres Öffnen des Druckreduzierventils wurde dann (bei geschlossenem Hahn p_1) der erforderliche Überdruck hergestellt und hierauf p_2 ebenfalls geschlossen.

Bei der Ausführung einer Messung wurde, nachdem der Monochromator M (Fig. 1) auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt war, zunächst das Halbschattenazimut α der Kompensatorplatte aufgesucht, bevor das elektrische Feld an den Kondensatorplatten lag. Dieses wurde dann nach Anlassen der Elektrisiermaschine mit Hilfe des Regulators R ganz allmählich gesteigert, bis es die geforderte Stärke besaß und hierauf durch Drehen der Kompensatorplatte das neue Halbschattenazimut α' festgestellt. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Werte α und α' sind jeweils das Mittel aus mindestens vier derart ermittelten Werten.

Der Gasdruck ergab sich aus dem Stande des Manometers M (Fig. 2), sowie aus dem gleichzeitig abgelesenen Barometerstande; zur Ermittlung

des ersteren diente ein neben dem Beobachtungsplatze aufgestelltes Kathetometer. Der Gasdruck wurde zu Beginn und am Ende einer Messungsreihe festgestellt, seine Änderung während einer Messungsreihe war geringer als 0,5 mm Quecksilbersäule.

Die Temperatur wurde durch zwei in unmittelbarer Nähe des Gaskondensators aufgehängte Thermometer angezeigt, deren Mittelwertsangabe in den folgenden Tabellen als Beobachtungstemperatur t eingetragen ist; sie änderte sich während einer Messungsreihe um nicht mehr als 0,5° C.

§ 5. Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke. Die quadratische Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der Feldstärke, die durch das Kerrsche Gesetz (1) ausgedrückt ist, wird von sämtlichen Theorien [1]) gefordert; sie wurde bei Flüssigkeiten wiederholt nachgeprüft und bestätigt [2]). Wenn auch bei Gasen keine andere Abhängigkeit zu erwarten war, so schien doch eine experimentelle Nachprüfung nicht überflüssig, nachdem die dazu erforderliche Versuchsanordnung einmal zur Verfügung stand.

Die folgenden Tabellen enthalten zwei diesbezügliche Messungsreihen; in denselben bedeutet:

λ die benutzte Wellenlänge der auffallenden Strahlung in mμ,

p den Gasdruck in Millimeter Quecksilber,

t die Beobachtungstemperatur in Celsiusgraden,

V die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten in Volt,

2α das Azimut der Halbschattenstellung der Kompensatorplatte vor Erregung des Feldes,

$2\alpha'$ das Azimut der Halbschattenstellung der Kompensatorplatte bei angelegter Potentialdifferenz V,

Φ den nach Gleichung (3) aus α, α' und φ (Tabelle 1) berechneten Ausdruck,

$$k = \frac{\Phi}{V^2}.$$

Aus Gleichung (2) folgt, daß Φ der Größe der elektrischen Doppelbrechung Ψ proportional ist; da zudem Proportionalität zwischen der an den Kondensatorplatten liegenden Potentialdifferenz V und der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ besteht, so folgt, daß k gemäß dem Kerrschen Gesetz (1) der auf die Einheit der elektrischen Feldstärke bezogenen elektrischen Doppelbrechung $\Psi/\mathfrak{E}^2$ proportional ist.

[1]) K. F. Herzfeld, l. c.

[2]) G. Quincke, Wied. Ann. **19**, 729, 1883; J. Lemoine, C. R. **122**, 835. 1896; L. B. Morse, Phys. Rev. **23**, 252, 1906; A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **19**, 153, 1910; L. Chaumont, Ann. de phys. (9) **5**, 17, 1916.

Wie aus den Tabellen 2 und 3 zu ersehen, ist k merklich konstant; die quadratische Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der Feldstärke besteht somit auch bei Gasen.

Tabelle 2. Abhängigkeit von der Feldstärke bei Schwefeldioxyd.
$\lambda = 589$; $p = 1487$; $t = 16{,}4$.

$V \cdot 10^{-3}$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^{6}$	$k \cdot 10^{12}$
7,2	27° 14′	25° 03′	— 1,25	— 24,1
8,7	27° 22,5′	24° 08′	— 1,86	— 24,6
10,4	27° 25′	23° 07′	— 2,48	— 22,9
11,5	27° 25′	21° 43,5′	— 3,30	— 24,9
13,4	27° 25′	20° 16′	— 4,18	— 23,3
15,1	27° 20′	17° 50′	— 5,59	— 24,5
17,3	27° 35′	15° 36,5′	— 7,08	— 23,7

Mittel: $k = -24{,}0_{5} \cdot 10^{-12}$.

Tabelle 3. Abhängigkeit von der Feldstärke bei Ammoniak.
$\lambda = 589$; $p = 1510$; $t = 17{,}3$.

$V \cdot 10^{-3}$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^{6}$	$k \cdot 10^{13}$
8,4	25° 21′	26° 18′	0,546	77,4
10,2	25° 34′	27° 05′	0,867	83,3
11,7	25° 28′	27° 21,5′	1,08	78,9
14,1	25° 41′	28° 30′	1,60	80,5
15,3	25° 57′	29° 20′	1,91	81,6
17,7	25° 49′	30° 14′	2,49	79,5

Mittel: $k = 80{,}2 \cdot 10^{-13}$.

§ 6. Messungsergebnisse bei Änderung der Wellenlänge und des Druckes. In den nachfolgenden Tabellen 4, 5 und 6 sind die Beobachtungsdaten zusammengestellt, welche bei Variation der Wellenlänge und des Druckes erhalten wurden. In diesen Tabellen bezeichnet;

t die Beobachtungstemperatur in Celsiusgraden,

V die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten in Volt,

p den Gasdruck in Millimeter Quecksilber,

λ die Wellenlänge der auffallenden Strahlung in $m\mu$,

α das Azimut der Halbschatteneinstellung der Kompensatorplatte, ohne Feld zwischen den Kondensatorplatten,

α' das Azimut der Halbschatteneinstellung der Kompensatorplatte bei Vorhandensein des Feldes (Potentialdifferenz V),

Φ den nach Gleichung (3) berechneten, der Kerrschen Konstante proportionalen Ausdruck.

Tabelle 4. Schwefeldioxyd. $t = 17{,}3$; $V = 10400$.

λ	$p = 1495$			$p = 1357$			$p = 1116$			$p = 925$			$p = 742$		
	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$
486	24°31′	21°20,5′	−3,00	26°33′	23°42′	−2,65	26°14′	23°46,5′	−2,29	25°34′	23°36′	−1,84	24°48′	23°14,5′	−1,46
520	24°59′	21°40′	−2,75	26°33′	23°38′	−2,38	26°31′	24° 2′	−2,03	25°27′	23°26′	−1,66	24°57′	23°17′	−1,37
550	25°17′	21°35,5′	−2,69	26°11′	22°58′	−2,32	26°09′	23°27′	−1,95	25°41′	23°25′	−1,64	24°33′	22°41′	−1,36
589	26°38′	22°23,5′	−2,46	26°07′	22°21′	−2,19	26°14′	23° 0,5′	−1,87	25°16′	22°37,5′	−1,54	24°45′	22°43′	−1,19
620	26°31′	21°42′	−2,37	26°15′	22° 7,5′	−2,03	26°25′	23° 4′	−1,64	25°43′	22°51′	−1,41	24°28′	22° 7,5′	−1,16
656	26°48,5′	21°28′	−2,19	26° 2,5′	21°10′	−2,01	26°37′	22°39,5′	−1,62	25°43′	22°26′	−1,35	24°17′	21°36,5′	−1,11

Tabelle 5. Ammoniak. $t = 17{,}9$; $V = 14700$.

λ	$p = 1510$			$p = 1380$			$p = 1176$			$p = 1013$		
	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$
486	26°14′	28°35′	2,14	27° 4′	29°16,5′	2,00	27°15′	29° 8′	1,70	27°53′	29°29,5′	1,45
520	26°19′	28°43′	1,92	27°11′	29°26′	1,79	27°26′	29°21′	1,52	28° 7′	29°46′	1,30
550	26° 7′	28°48′	1,89	27°14′	29°41′	1,71	27°34′	29°40,5′	1,47	28°21′	30° 9′	1,25
589	26°31′	29°36,5′	1,74	27°14′	30° 2′	1,57	27°47′	30°13′	1,36	28°35′	30°39,5′	1,15
620	26°24′	29°46′	1,60	27°17′	30°26,5′	1,49	27°53′	30°41,5′	1,32	28°46,5′	31° 8′	1,10
656	26°15′	30°12,5′	1,57	27°21′	30°55′	1,40	27°53′	31° 4′	1,25	28°49′	31°26′	1,02

Tabelle 6. Kohlendioxyd. $t = 17{,}5$; $V = 17100$.

λ	$p = 1605$			$p = 1423$			$p = 1214$		
	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	2α	2α	$\Phi \cdot 10^4$
486	27°11′	28°39,5′	1,34	27°24′	28°44′	1,21	27°47′	28°56,5′	1,05
520	27°16′	28°45,5′	1,19	27°37′	28°55′	1,03	27°47′	28°56′	0,91
550	27°20,5′	29° 1,5′	1,18	27°49,5′	29°14,5′	0,99	27°51,5′	29°07′	0,88
589	27°31′	29°23′	1,05	27°57′	29°34,5′	0,91	28° 9′	29°36′	0,81
620	27°40′	29°48′	1,01	28° 1′	29°55,5′	0,90	28°15′	29°48′	0,73
656	27°51′	30°13′	0,93	28°10′	30°18′	0,84	28°15′	30° 6,5′	0,73

Tabelle 7. Abhängigkeit vom Druck bei Schwefeldioxyd. $t = 17{,}3$; $V = 10400$.

p	$\lambda = 486$		$\lambda = 520$		$\lambda = 550$		$\lambda = 589$		$\lambda = 620$		$\lambda = 656$	
	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$
742	— 1,45	— 1,97	— 1,37	— 1,85	— 1,36	— 1,83	— 1,19	— 1,60	— 1,16	— 1,56	— 1,11	— 1,50
925	— 1,84	— 1,99	— 1,66	— 1,79	— 1,64	— 1,77	— 1,54	— 1,66	— 1,41	— 1,52	— 1,35	— 1,46
1116	— 2,29	— 2,05	— 2,03	— 1,82	— 1,95	— 1,75	— 1,87	— 1,68	— 1 64	— 1,47	— 1,62	— 1,45
1357	— 2,65	— 1,95	— 2,38	— 1,75	— 2,32	— 1,71	— 2,19	— 1,61	— 2,03	— 1,50	— 2,01	— 1,48
1495	— 3,00	— 2,01	— 2,75	— 1,84	— 2,69	— 1,80	— 2,46	— 1,64	— 2,37	— 1,59	— 2,19	— 1,46
	Mittel:	— 1,99		— 1,81		— 1,77		— 1,64		— 1,53		— 1,47

Tabelle 8. Abhängigkeit vom Druck bei Ammoniak. $t = 17{,}9$; $V = 14700$.

p	$\lambda = 486$		$\lambda = 520$		$\lambda = 550$		$\lambda = 589$		$\lambda = 620$		$\lambda = 656$	
	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$
1013	1,45	1,43	1,30	1,28	1,25	1,23	1,15	1,14	1,10	1,09	1,02	1,01
1176	1,70	1,45	1,52	1,29	1,47	1,25	1,36	1,15	1,32	1,12	1,25	1,06
1380	2,00	1,45	1,79	1,30	1,71	1,24	1,57	1,14	1,49	1,08	1,40	1,01
1510	2,14	1,42	1,92	1,27	1,89	1,25	1,74	1,15	1,60	1,06	1,57	1,04
	Mittel:	1,44		1,28		1,24		1,15		1,09		1,03

Tabelle 9. Abhängigkeit vom Druck bei Kohlendioxyd. $t = 17{,}5$; $V = 17100$.

p	$\lambda = 486$		$\lambda = 520$		$\lambda = 550$		$\lambda = 589$		$\lambda = 620$		$\lambda = 656$	
	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^7$
1214	1,05	0,86	0,91	0,75	0,88	0,73	0,81	0,67	0,73	0,60	0,73	0,60
1423	1,21	0,85	1,03	0,72	0,99	0,70	0,91	0,63	0,90	0,63	0,84	0,59
1605	1,34	0,83	1,19	0,74	1,18	0,73	1,05	0,65	1,01	0,63	0,93	0,58
	Mittel:	0,85		0,74		0,72		0,65		0,62		0,59

Die einzelnen Messungsreihen wurden erhalten, indem zunächst der gewünschte Gasdruck hergestellt und dann bei konstant gehaltenem Druck die Wellenlänge variiert wurde.

§ 7. Abhängigkeit der Kerrschen Konstante vom Druck. Schon Hansen[1]) hat bei seinen Messungen mit spektral unzerlegtem Lichte gefunden, daß eine angenäherte Proportionalität zwischen Kerrscher Konstante und Gasdruck besteht. Die Messungsergebnisse bezüglich dieser Abhängigkeit finden sich in den folgenden Tabellen 7, 8 und 9; in diesen ist zu verstehen unter:

t die Beobachtungstemperatur in Celsiusgraden,
V die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten in Volt,
λ die Wellenlänge der auffallenden Strahlung in $m\mu$,
p der Druck des Gases in Millimetern Quecksilber,
Φ die aus den Tabellen 4, 5 und 6 entnommenen Werte dieser Größe,
$\sigma = \frac{\Phi}{p}$ die auf die Einheit des Druckes bezogene Größe Φ.

Wie ersichtlich, ist $\sigma = \frac{\Phi}{p}$ bei konstanter Wellenlänge konstant. Da die Werte Φ sich bei den einzelnen Messungsreihen auf konstante Potentialdifferenz V beziehen, so sind sie den entsprechenden Kerrschen Konstanten proportional (§ 2). Es folgt somit, daß bei konstanter Temperatur und konstanter Wellenlänge die Kerrsche Konstante dem Gasdruck proportional ist.

§ 8. Abhängigkeit der Kerrschen Konstante von der Wellenlänge. Für die Abhängigkeit der Kerrschen Konstante von der Wellenlänge bei konstanter Temperatur liefern die eingangs (§ 1) erwähnten klassischen Theorien die Beziehung

$$B = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda}, \qquad (4)$$

die meist als das Havelocksche Gesetz[2]) bezeichnet wird und bei der n den Brechungsindex der isotropen Substanz, λ die Wellenlänge der auffallenden Strahlung, h eine von der Wellenlänge unabhängige Materialkonstante (die sogenannte Havelocksche Konstante) bedeutet; doch sind, wie Herzfeld[3]) vor einiger Zeit gezeigt hat, auch Orientierungstheorien

[1]) R. Leiser, l. c.; D. E. Hansen, l. c.
[2]) T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 28, 1907.
[3]) K. F. Herzfeld, l. c.

möglich, die zu komplizierteren Dispersionsgesetzen für die Kerrsche Konstante führen.

Bei den hier untersuchten Gasen sind die Größen n, $n-1$ und $n+1$ so wenig mit der Wellenlänge veränderlich, daß für sie (in Anbetracht der begrenzten Meßgenauigkeit der benutzten Methode) das Havelocksche Gesetz in erster Annäherung geschrieben werden kann:

$$B = \frac{H}{\lambda}, \tag{5}$$

wobei H eine der Havelockschen Konstante h proportionale, von der Wellenlänge unabhängige Größe ist.

Der Gültigkeitsbereich der Beziehung (5) ergibt sich aus den folgenden Tabellen 10, 11 und 12, in welchen

t die Beobachtungstemperatur in Celsiusgraden,
V die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten in Volt,
p den Gasdruck in Millimeter Quecksilber,
λ die Wellenlänge der auffallenden Strahlung in $m\mu$,
Φ die aus den Tabellen 4, 5 und 6 entnommenen Werte dieser Größe,
$\eta = \Phi \cdot \lambda$
bedeutet.

Da hier Φ bei ein und derselben Tabelle wieder der entsprechenden Kerrschen Konstante proportional ist, so ist η der in Gleichung (5) auftretenden Größe H proportional. Bei Gültigkeit des Gesetzes (5) muß daher η bei konstanter Temperatur, konstanter Feldstärke und konstantem Druck unabhängig von der Wellenlänge sein; wie man aus den vorstehenden Tabellen sieht, ist dies auch in der Tat der Fall. Das Havelocksche Gesetz gibt demnach auch bei Gasen die Dispersion der Kerrschen Konstante richtig wieder.

§ 9. Absolute Werte. Bei der Bestimmung der absoluten Werte der Kerrschen Konstante pflegt man bekanntlich in der Weise zu verfahren, daß man in Gleichung (1)

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{3} \cdot \frac{V}{a} \cdot 10^{-2} \tag{6}$$

setzt, wobei V die in Volt gemessene Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten und a deren Abstand bedeutet, und dann der an den Plattenrändern auftretenden Inhomogenität des Feldes durch eine am Lichtwege l anzubringende Korrektur Rechnung trägt [1]).

[1]) J. Lemoine, C. R. **122**, 835, 1896; L. Chaumont, l. c.

Tabelle 10. Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Schwefeldioxyd.
$t = 17{,}3$; $V = 10400$.

λ	$p = 1495$		$p = 1357$		$p = 1116$		$p = 925$		$p = 742$	
	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$
486	−3,00	−14,6	−2,65	−12,9	−2,29	−11,1	−1,84	−8,9	−1,46	−7,1
520	−2,75	−14,3	−2,38	−12,4	−2,03	−10,5	−1,66	−8,6	−1,37	−7,1
550	−2,69	−14,8	−2,32	−12,8	−1,95	−10,7	−1,64	−9,0	−1,36	−7,5
589	−2,46	−14,5	−2,19	−12,9	−1,87	−11,0	−1,54	−9,3	−1,19	−7,0
620	−2,37	−14,7	−2,03	−12,6	−1,64	−10,2	−1,41	−8,7	−1,16	−7,2
656	−2,19	−14,4	−2,01	−13,2	−1,62	−10,6	−1,35	−8,9	−1,11	−7,3
	Mittel:	−14,5		−12,8		−10,7		−8,9		−7,2

Tabelle 11. Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Ammoniak.
$t = 17{,}9$; $V = 14700$.

λ	$p = 1510$		$p = 1380$		$p = 1176$		$p = 1013$	
	$\Phi \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$
486	2,14	10,4	2,00	9,7	1,70	8,3	1,45	7,1
520	1,92	10,0	1,79	9,3	1,52	7,9	1,30	6,8
550	1,89	10,4	1,71	9,4	1,47	8,1	1,25	6,9
589	1,74	10,3	1,57	9,4	1,36	8,0	1,15	6,8
620	1,60	9,9	1,49	9,2	1,32	8,2	1,10	6,8
656	1,57	10,3	1,40	9,2	1,25	8,2	1,02	6,7
	Mittel:	10,2		9,4		8,1		6,9

Tabelle 12. Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Kohlendioxyd.
$t = 17{,}5$; $V = 17100$.

λ	$p = 1605$		$p = 1423$		$p = 1214$	
	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$	$\Phi \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^2$
486	1,34	6,5	1,21	5,9	1,05	5,1
520	1,19	6,2	1,03	5,4	0,91	4,7
550	1,18	6,5	0,99	5,4	0,88	4,8
589	1,05	6,2	0,91	5,3	0,81	4,8
620	1,01	6,3	0,90	5,6	0,73	4,5
656	0,93	6,1	0,84	5,5	0,73	4,8
	Mittel:	6,3		5,5		4,8

Die Berechnung dieser Korrektur konnte hier wegen der störenden Ebonitstützen nicht ausgeführt werden; es wurde daher in folgender Weise verfahren. Bezeichnet man mit l' den korrigierten Lichtweg, so folgt aus (1), (2) und (6)

$$\Phi = \frac{\varrho}{9} B V^2 \cdot 10^{-4}, \tag{7}$$

wobei

$$\varrho = \frac{l'}{a^2} \sin 2\beta$$

gesetzt ist. Zur Ermittlung des Faktors ϱ braucht man nur den Kondensator mit einer Flüssigkeit von bekannter Kerrscher Konstante zu füllen und bei sonst ungeänderter Orientierung des Kondensators die der Potentialdifferenz V entsprechende Verzögerung Φ zu bestimmen. Da Schwefelkohlenstoff nicht benutzt werden konnte, weil dieser die Ebonitstützen und die Kittung angegriffen hätte, wurde zu diesem Zwecke Äthyläther gewählt, dessen Kerrsche Konstante auf anderem (weiter unten zu besprechenden) Wege bestimmt wurde.

Nach Abtrennung des einen Ansatzrohres l und Füllung des Kondensators mit Äthyläther ergaben sich für die Wellenlänge $\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ und bei der Beobachtungstemperatur $t = 19{,}8^0$ (gemessen durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermoelement) folgende zugehörige Werte:

$$V = 220\,\text{Volt}, \quad 2\alpha = 21^0\,0', \quad 2\alpha' = 24^0\,31', \quad \Phi = 2{,}07 \cdot 10^{-4}, \tag{8}$$

wobei α und α' die in den obigen Tabellen angegebene Bedeutung haben.

Zur Bestimmung der Kerrschen Konstante des Äthyläthers wurde der Flüssigkeitskondensator F (Fig. 1) zuerst mit Schwefelkohlenstoff und dann, ohne seine Orientierung zu ändern, mit Äthyläther gefüllt und bei derselben Potentialdifferenz die entsprechende relative Verzögerung mittels des Soleilschen Halbschattenkompensators H gemessen. Bezeichnet man diese für Äthyläther mit Δ, für Schwefelkohlenstoff mit Δ', und ist ferner B die Kerrsche Konstante des Äthyläthers, B' die als bekannt angenommene[1]) Kerrsche Konstante des Schwefelkohlenstoffs bei derselben Beobachtungstemperatur, so ist

$$B = B' \frac{\Delta}{\Delta'}.$$

Die Ermittlung von B wurde in dieser Weise für drei Temperaturen innerhalb eines kleinen, die Temperatur $t = 19{,}8^0$ C enthaltenden Temperaturintervalls durchgeführt und lieferte für diese Temperatur den interpolierten Wert

$$B = 0{,}621 \cdot 10^{-7}. \tag{9}$$

Aus (7), (8) und (9) ergibt sich

$$\varrho = 620\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Der dem Drucke p und der Wellenlänge λ entsprechende absolute Wert der Kerrschen Konstante eines einzelnen Gases folgt dann zu

$$B = \frac{9}{\varrho} \sigma p \frac{1}{V^2} \cdot 10^4,$$

---

[1]) L. Chaumont, l. c.

wobei die zugehörigen Werte σ und V für die entsprechende Wellenlänge aus den Tabellen 7, 8 und 9 zu entnehmen sind.

Man erhält dann z. B. bei $\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ und $p = 760\,\mathrm{mm}$ Quecksilbersäule für

Schwefeldioxyd . . .	$B = 1{,}67 \cdot 10^{-10}$ $(t = 17{,}3^0\,\mathrm{C})$
Ammoniak	$B = 0{,}59 \cdot 10^{-10}$ $(t = 17{,}9^0\,\mathrm{C})$
Kohlendioxyd	$B = 0{,}24 \cdot 10^{-10}$ $(t = 17{,}5^0\,\mathrm{C})$

§ 10. Zusammenfassung. Es wurde der elektrooptische Kerreffekt bei Gasen (Schwefeldioxyd, Ammoniak, Kohlendioxyd) bei konstanter Temperatur untersucht mit folgenden Ergebnissen:

1. Die Größe der elektrischen Doppelbrechung ist (entsprechend dem Kerrschen Gesetz) proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke;

2. die Kerrsche Konstante ist (bei konstanter Wellenlänge) dem Druck des Gases proportional;

3. die Kerrsche Konstante ist (bei konstantem Gasdruck) der Wellenlänge umgekehrt proportional, in Übereinstimmung mit dem sogenannten Havelockschen Dispersionsgesetz der Doppelbrechung;

4. es werden absolute Werte für die Kerrschen Konstanten der untersuchten Gase angegeben.

Münster i. W., Physikal. Institut d. Universität, Juni 1924.

Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden.

Von **P. Lindau** in Bonn.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

(Zweite Mitteilung.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1924.)

Mittels des in einer früheren Veröffentlichung beschriebenen Meßverfahrens wurden Teile der zweiten positiven Gruppe des N-Spektrums ausgemessen. Die Linien wurden systematisch untersucht und in ein System von Kombinationsbeziehungen eingeordnet.

Mit der Ausarbeitung eines geeigneten Meßverfahrens [1]) war eine der Hauptschwierigkeiten, die einer eingehenden Untersuchung des so linienreichen Spektrums der zweiten positiven Stickstoffgruppe entgegenstehen, aus dem Wege geräumt. Von jeher schon haben die verschiedenen Bandensysteme des Stickstoffs — die erste bis vierte positive Gruppe, das negative N-Spektrum — das Interesse der Forschung in hohem Maße in Anspruch genommen. Ihr teilweise scheinbar so regelmäßiger Bau gab zuerst Veranlassung, Strukturformeln für die Bandenspektren aufzustellen. Die zusammenfassende Darstellung in Kaysers Handbuch, Bd. 5 und 7, und Konens „Das Leuchten der Gase und Dämpfe" erübrigen ein Eingehen auf die älteren Arbeiten. In Kürze sei das Folgende hervorgehoben. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit des Deslandresschen Kantengesetzes ergibt sich als Frequenz der Kante mit n' und n_0 als Anfangs- bzw. Endquantenzahl der Oszillation:

$$\nu_0 = a'n' + b'n'^2 - (an_0 + bn_0^2) + K.$$

Die Frequenz der Kante mit derselben Anfangsquantenzahl n' und der Endquantenzahl n_1 ist:

$$\nu_1 = a'n' + b'n'^2 - (an_1 + bn_1^2) + K.$$

Daraus folgt

$$\nu_0 - \nu_1 = (an_1 + bn_1^2) - (an_0 + bn_0^2),$$

d. h. für alle Kanten mit gleichen Anfangsquantenzahlen n' und den Endquantenzahlen n_0 und n_1 sind die Differenzen der Kantenfrequenzen gleich (Querdifferenzen). Dieselbe Überlegung gilt für gleiche Endzustände (Längsdifferenzen). Ordnen wir das Kantenmaterial nach diesem Gesichtspunkte und berücksichtigen dabei, daß nach Kratzer [2]) den Anfangs-

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **25**, 247—252, 1924.

[2]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 133—134, 1922.

zuständen ein negatives quadratisches Glied zukommt, dann ergibt sich das bekannte Kantenschema [1]). Es sei zur besseren Orientierung hier noch einmal angeführt:

n'	$n=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	3371	3577	3805	4059	4344	4666						
1	3159	3339	3536	3755	3998	4269	4574	4917				
2	2977	3136	3309	3500	3710	3942	4201	4490	4814			
3	2820	2962	3116	3285	3469	3671	3894	4141	4416	4723		
4		2814	2953	3104	3267	3446	3642	3857	4094	4356	4648	4975

Dabei wurde der intensivsten Bande 3371 der Quantensprung $0 \longrightarrow 0$ zugeordnet in Erwägung, daß zur intensivsten Bande die häufigste Oszillationsquantenzahl und der häufigste Quantensprung gehören. Man erreicht dadurch, daß zu allen wahrscheinlichen Quantensprüngen, d. h. nicht zu großen, auch wirklich Banden gehören, daß die Intensität der Banden mit der Häufigkeit der Sprünge wächst, und daß sämtliche Nullinien positive Quantenzahlen erhalten. Zur Aufstellung des Kantenschemas dienten die in Kaysers Handbuch angeführten Messungen von Ames [2]).

1. Das Plattenmaterial. Das Material zu diesen Untersuchungen wurde mir von Herrn Professor Konen zur Verfügung gestellt. Die mir vorliegende Übersichtsplatte zeigt deutlich die Bande 4574; die Kanten 4648 und 4666 sind angedeutet. Ebenso beginnen die an einem großen Rowlandschen Gitter in zweiter Ordnung gemachten Aufnahmen mit 4574. Im Ultraviolett sind die beiden äußersten Banden 2814 und 2820 noch deutlich zu erkennen. Die weitgetrennten Gruppen im Ultraviolett,

2820 2814
2977 2962 2953
3159 3136 3116 3104

zeigen ein starkes Ansteigen der Intensität bis zur intensivsten Gruppe

3371 3339 3309 3285 3267.

Von dort an fällt die Intensität langsam wieder ab. Die Gruppen rücken näher aneinander, so weit, daß sie im sichtbaren Gebiet übereinandergreifen. Dieses Übereinandergreifen, ferner der große Linienreichtum der Banden, der so groß ist, daß infolge der Anhäufungen und Überlagerungen der Linien in der Nähe der Kante häufig nur breite Streifen gemessen werden können, ferner das Auftreten von Linien und Banden — von denen besonders die negativen Banden 3914, 3883, 4239, 4281, 4515, 4599 hervorgehoben seien —, die nicht zum System gehören, stehen

[1]) R. Mecke und P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 277—278, 1924.
[2]) J. S. Ames, Phil. Mag. **30**, 48—58, 1890.

einer Einordnung der Linien außerordentlich hemmend im Wege. Versuche solcher Einordnungen sind von Hermesdorf[1]), Deslandres[2]) und Zeit[3]) gemacht worden. Hermesdorf ordnete Serienteile der Banden 3805, 3755 und 3577 ein; Deslandres befaßte sich eingehender mit 3577, und Zeit ordnete teilweise 3500, 3446 und 3371 ein. Wir kommen damit zum Bau der einzelnen Bande.

2. Der Bau der ungestörten Bande. Die Banden sind nach Violett abschattiert. Bei flüchtiger Betrachtung könnte es scheinen, als lägen zwei Arten von Banden vor. Einmal solche, bei denen sich das Gewirr von Linien im weiteren Abstande von der Kante in eine Reihe leicht erkennbarer Tripletts auflöst und solche, die scheinbar regellos sind. Die eingehende Untersuchung führt aber zu folgendem Ergebnis: Jede Bande besteht aus sechs Zweigen, von denen je zwei als positive (R) und und negative (P) Zweige einander zugeordnet werden müssen, so daß wir drei R- und drei P-Zweige erhalten. Als Beispiel sei die Bande 3942 ($n' = 2$, $n = 5$) hier angeführt:

Tabelle 1.

3942.

$n' = 2$. $n = 5$.

m	R_1 (m)			P_1 (m)		
	λ	ν	Bemerkungen	λ	ν	Bemerkungen
30				3922,59	25493,4*	rechts verwaschen
				—	—	
29				—	—	
				24,31	482,2*	
28	—	—		25,84	472,3*	
	3896,64	25663,1*		25,89	471,9	
27	99,11	646,9*		27,37	462,3	
	—	—		27,42	462,0*	
26	—	—		28,81	453,0*	
	3901,58	630,6*		28,89	452,5	
25	03,87	615,6*		30,21	443,9	
	—	—		30,27	443,5*	
24	—	—	durch nega-	31,58	435,1*	
	06,23	600,1*	tive überlag.	—	—	
23	08,42	585,8*		—	—	links verwaschen
	—	—		32,83	427,0*	

* bezeichnet die intensivere der beiden Dublettkomponenten. In den Fällen, wo nur eine Komponente angeführt ist, ist die zweite nicht zu messen. Die Bezeichnungen unter der Spalte Bemerkungen geben die überlagerten Linien an.

[1]) P. Hermesdorf, Diss. Bonn 1902.
[2]) H. Deslandres, C. R. **101**, 1256—1260, 1885.
[3]) P. Zeit, ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 1—27, 1921.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$n' = 2.$ 3942 $n = 5.$

m	R_1 (m)			P_1 (m)		
	λ	ν	Bemerkungen	λ	ν	Bemerkungen
22	—	—	links ver-	3933,98	25419,5*	kann fehlen. Überlagert durch R_3 (9)
	3910,58	25571,7*	waschen	—	—	
21	12,63	558,3*	durch negativ.	35,05	412,6	
	—	—	überlagert	35,10	412,3*	
20	—	—		36,09	405,9*	
	14,63	545,2*		36,12	405,7	
19	19,59	532,4*		—	—	links verw. R_1 (4)
	19,65	532,0		37,08	399,5*	P_3 (20)
18	18,46	520,2		—	—	fehlt
	18,51	519,9*		—	—	
17	—	—	Störung:	—	—	geschwächt
	—	—	Dublett fehlt	38,76	388,7*	
16	21,99	497,3	geschwächt	39,50	383,9*	
	22,03	497,0*		—	—	
15	23,64	486,5*		40,13	379,9	
	23,69	486,2		40,17	379,6*	
14	25,22	476,3		40,71	376,1*	P_2 (15)
	25,28	475,9*		40,76	375,8	
13	26,73	466,5*	R_3 (14)	—	—	P_2 (14) wegen Überl.
	26,79	466,1		41,30	372,3*	nicht zu trennen
12	28,17	457,1	P_3 (27)	41,69	369,8*	
	28,23	456,8*		41,72	369,6	
11	29,53	448,3*		42,11	367,1	
	29,59	447,9		42,15	366,9*	
10	30,83	439,9		42,40	365,3*	P_3 (13) wegen Überl.
	30,89	439,5*		—	—	nicht zu trennen
9	32,05	432,0*		—	—	wegen Überlagerung
	32,10	431,7		42,62	363,8*	nicht zu trennen
8	33,20	424,6	P_2 (23)	42,79	362,8*	rechts verwaschen
	33,26	424,2*		—	—	
7	34,28	417,6*	R_2 (8)	—	—	P_3 (12)
	34,32	417,3		42,89	362,1*	
6	35,27	411,2				
	35,33	410,8*				
5	36,20	405,2*				
	36,25	404,9				
4	37,08	399,5	P_1 (19)			
	37,13	399,2*				
3	37,87	394,4*				
	37,92	394,1				
2	38,61	389,7				
	38,64	389,5*				

* bezeichnet die intensivere der beiden Dublettkomponenten. In den Fällen, wo nur eine Komponente angeführt ist, ist die zweite nicht zu messen. Die Bezeichnungen unter der Spalte Bemerkungen geben die überlagerten Linien an.

m	R_2 (m)			P_2 (m)		
	λ	ν	Bemerkungen	λ	ν	Bemerkungen
31				3921,19	25502,5	
30				22,93	491,2	
29				24,61	480,2	
28	3896,96	25661,0	durch neg. überlagert	26,21	469,9	
27	99,56	643,9	durch neg. überlagert	27,76	459,8	
26	3902,00	627,6		29,22	450,3	
25	04,36	612,4		30,64	441,1	
24	06,70	597,1		31,98	432,5	
23	08,94	582,4		33,20	424,6	R_1 (8)
22	11,11	568,2		34,40	416,8	
21	13,19	554,6		35,52	409,6	
20	15,24	541,2		36,56	402,9	
19	17,23	528,2		37,55	396,5	geschwächt
18	19,15	515,7	geschwächt	38,42	390,9	geschwächt
17	20,95	504,0	geschwächt	39,27	385,4	
16	22,73	492,5		40,01	380,6	
15	24,41	481,5		40,71	376,1	P_1 (14)
14	26,05	470,9		41,30	372,3	P_1 (13)
13	27,59	460,9		41,86	368,7	P_3 (14)
12	29,08	451,3		42,31	365,8	
11	30,48	442,2		42,71	363,3	
10	31,83	433,4		43,02	361,3	
9	33,10	425,2		43,28	359,6	P_3 (11)
8	34,32	417,4	R_1 (7)	43,45	358,5	
7	35,41	410,3	rechts verwaschen	43,53	358,0	P_3 (10)
6	36,47	403,5	links verwaschen	43,57	357,8	
5	37,43	397,3		43,53	358,0	
4	38,34	391,4	links verwaschen	43,40	358,8	
3	39,16	386,1		43,20	360,1	
2	39,93	381,2				

Die in der Kante von P_1 liegenden Linien des P_2-Zweiges können nicht mit Sicherheit eingeordnet werden.

m	R_3 (m)			P_3 (m)		
	λ	ν	Bemerkungen	λ	ν	Bemerkungen
30				3923,32	25488,6	
29				25,02	477,6	
28	3897,63	25656,6		26,63	467,1	
27	3900,03	640,8		28,23	456,8	R_1 (12)
26	02,49	624,7		29,66	447,5	
25	04,87	609,0		31,05	438,5	
24	07,19	593,8		32,40	429,8	
23	09,46	579,0		33,68	421,3	
22	11,63	564,8		34,85	413,9	
21	13,74	551,0		35,99	406,6	
20	15,82	537,4		37,03	399,9	P_1 (19)
19	17,81	524,5				fehlt
18			fehlt	38,91	387,7	
17	21,58	499,9		39,76	382,3	

m	R_3 (m)			P_3 (m)		
	λ	ν	Bemerkungen	λ	ν	Bemerkungen
16	3923,37	25488,3		3940,53	25377,3	
15	25,09	477,1		41,22	372,9	R_3 (2)
14	26,73	466,5	R_1 (13)	41,84	368,9	P_2 (13)
13	28,31	456,2		42,40	365,3	P_1 (10)
12	29,83	446,4		42,89	362,1	P_1 (7)
11	31,29	436,9		43,28	359,6	P_2 (9)
10	32,66	428,1		43,60	357,5	P_2 (7)
9	33,98	419,5	P_1 (22)	43,85	355,9	
8	35,21	411,6		44,03	354,8	
7	36,38	404,1		44,14	354,1	
6	37,48	397,0		44,15	354,0	
5	38,50	390,4		44,09	354,4	
4	39,46	384,2		43,93	355,4	
3	40,32	378,6		43,69	357,0	
2	41,22	372,9	P_3 (15)	43,40	358,8	
1				43,02	361,3	P_2 (10)

Für die Berechtigung dieser Zuordnung lassen sich folgende Gründe anführen. Zunächst weisen die mit R_1 und P_1 bezeichneten Zweige durchaus denselben Bau auf. Beide bestehen aus Dubletts, von denen abwechselnd die nach Violett gelegene Komponente die intensivere oder weniger intensive ist (Fig. 1).

Fig. 1.

Bei R_2 und P_2 ist jedes zweite Glied der Serie verschoben, derart, daß die aus vier aufeinanderfolgenden Linien gebildeten zweiten Differenzen sich stets um einen gewissen Betrag unterscheiden, d. h.

$$R_2(m+2) - R_2(m+1) - [R_2(m+1) - R_2(m)]$$

größer oder kleiner

$$R_2(m+1) - R_2(m) - [R_2(m) - R_2(m-1)].$$

Diese Verschiebung konnte bei allen untersuchten Banden eindeutig festgestellt werden. Da die Größe dieser Verschiebung an der Grenze meiner Meßgenauigkeit liegt, seien die aus den Zeitschen Messungen der Bande 3371 gewonnenen Zahlen mitgeteilt. Die Größe der Verschiebung ist im Mittel für R_2 0,012 Å, für P_2 0,013 Å. Wird hierdurch die erfolgte Zuordnung nahegelegt, so lassen die Identität der Störungen entsprechender Zweige und die Kombinationsbeziehungen, auf die in den

folgenden Paragraphen eingegangen werden wird, über die Richtigkeit dieser Zuordnung keinen Zweifel. So zeigt sich am Beispiel der Bande 3942:

$R_1(17)$ Fehlt	$P_1(18)$ Fehlt
$R_2(17)$ und $R_2(18)$ Anomale Int. (geschwächt)	$P_2(18)$ und $P_2(19)$ Anomale Int. (geschwächt)
$R_3(18)$ Fehlt	$P_3(19)$ Fehlt

Was die Kombinationsbeziehungen anbelangt, so sei vorweggenommen, daß man die verschiedenen Linien nur dann kombinieren kann, wenn die Zweige in dieser Weise als R_1, R_2, R_3 und P_1, P_2, P_3 zugeordnet werden.

Der Intensitätswechsel in den R_1- und P_1-Zweigen sowohl, wie die Verschiebung jeder zweiten Linie in den R_2-, P_2-Zweigen, die analog in den Kohlebanden auftritt [1]), könnte eine abermalige Zerlegung jedes Zweiges in zwei Zweige vermuten lassen, so daß man in jeder Bande 12 Zweige erhalten würde. Daß dem nicht so ist, ergibt folgende Überlegung, die ich Herrn Mecke verdanke: R_2 und P_2 seien einmal so zerlegt und derart numeriert, daß gleichen Störungen die gleiche Rotationsquantenzahl des Anfangszustandes erteilt wird.

3942

R_2				P_2			
m	Angenommene Bezeichnung	ν		m	Angenommene Bezeichnung	ν	
21	11	25554,6		22	11	25416,8	
20	(11)	541,2		21	(11)	409,6	
19	10	528,2		20	10	402,9	
18	(10)	515,7	geschwächt	19	(10)	396,5	geschwächt
17	9	504,0	"	18	9	390,9	"
16	(9)	492,5		17	(9)	385,4	

3710

21	11	27135,2		22	11	26995,8	
20	(11)	122,7		21	(11)	989,5	
19	10	110,5		20	10	983,5	
18	(10)	098,7	geschwächt	19	(10)	978,0	geschwächt
17	9	087,6	"	18	9	973,2	"
16	(9)	076,6		17	(9)	968,4	

Dann gelten die Ansätze:

$$R_2(m) = F_2(m) - f_2(m-1),$$
$$P_2(m) = F_2(m) - f_2(m+1),$$

und daraus folgt

$$R_2(m+1) - P_2(m-1) = F_2(m+1) - F_2(m-1).$$

[1]) T. Heurlinger, Diss. Lund, S. 11—53, 1918.

Wir haben also die Linie $R_3(m+1)$ mit der um zwei Einheiten kleineren Linie $P_3(m-1)$ des negativen Zweiges zu kombinieren, d. h. wir hätten bei den nicht geklammerten Serien 11 mit 9 usw., bei den geklammerten Serien (11) mit (9) usw. zu kombinieren und würden dann erhalten:

3710

$R\,11 - P\,9$ (163,7) $\quad R(11) - P(9)$ (155,8)

3942

$R\,11 - P\,9$ (162,0) $\quad R(11) - P(9)$ (154,3)

Zerlegen wir nicht, dann wäre 11 mit 10, (11) mit (10) oder in der anderen Bezeichnungsweise $R_3(21)$ mit $P_3(20)$, $R_3(20)$ mit $P_3(19)$ zu verbinden:

3710

$R_3(21) - P_3(20)$ (151,7) $\quad R_3(20) - P_3(19)$ (144,7)

3942

$R_3(21) - P_3(20)$ (151,7) $\quad R_3(20) - P_3(19)$ (144,7)

In dem Falle der Nichtzerlegung erhalten wir demnach die strenge Gültigkeit der obigen Beziehung.

Eine Erklärung [1]) der Verschiebung könnte man darin finden, daß die vorhandenen Linien die starken Komponenten einer den Gliedern der R_1-, P_1-Zweige analogen Dublettaufspaltung sind, die, da sowohl die nach Rot zu als auch die nach Violett zu liegenden Dublettkomponenten für sich auf kontinuierlichen Kurven liegen, gegeneinander verschoben sein müssen. Diese Auffassung wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß in der Bande 3942 $R_3(7)$, $R_3(6)$ und $R_3(4)$ in der gleichen Weise verwaschen sind wie die nicht aufgelösten Dubletts in R_1 und P_1.

3. Die Tripletts. Durch Übereinanderlagerung der Zweige R_1, R_2, R_3 entstehen in deren weiterem Verlauf die starken Tripletts. Die P_1-, P_2-, P_3-Zweige bilden diesen ganz ähnlich gebaute schwache Tripletts, auf die besonders Herr Konen schon früher hingewiesen hat. Die viel geringere Intensität hat ihren Grund darin, daß den Gliedern dieser schwachen Tripletts in den Gebieten, wo sie deutlich als solche zu erkennen sind, eine viel höhere Laufzahl zukommt als den Gliedern der starken, daß sie somit viel weiter vom Intensitätsmaximum entfernt sind als diese. Bei 3942 beträgt dieser Unterschied der Laufzahlen z. B. 14. Zur Kante hin greifen die Tripletts übereinander; so liegt hier $R_3(14)$ bereits auf $R_1(13)$, und $R_3(13)$ ist bereits kleiner als $R_1(12)$. Sind die Banden kurz, dann gelangt nur der Teil zur Beobachtung, in welchem die Tripletts übereinandergreifen. Da dort aber die negativen Zweige auch schon eine erhebliche Intensität aufweisen, so wird dadurch das

[1]) T. Heurlinger, l. c.

regellose Aussehen dieser Banden hervorgerufen. Eine Reihe von Gründen sprechen dafür, die Tripletts nicht als Tripletts im Sinne der Linienspektren anzusehen; man muß sie sich vielmehr entstanden denken aus der zufälligen Überlagerung der verschiedenen Serien. So können die verschiedenen Zweige nach wachsenden Laufzahlen verschieden weit verfolgt werden, so daß der Triplettcharakter in diesem Gebiet vollkommen verloren geht. Lewis[1]) ist es unter gewissen Versuchsbedingungen gelungen, ganze Serien zu unterdrücken. Ferner sind bei den Störungen niemals die Tripletts als Ganzes gestört, sondern stets nur einzelne Komponenten.

Die drei starken Kantenlinien, die für die zweite positive Gruppe als charakteristisch anzusehen sind, bilden die Umkehrungen der drei *P*-Zweige. Die Verhältnisse in der Nähe der Kante werden durch Fig. 2 wiedergegeben.

Fig. 2.

Die von Heurlinger für die Kohlebanden gefundene Beziehung, daß *R*- und *P*-Tripletts mit gleicher Ordnungszahl angenähert dieselben Komponentenabstände besitzen, gilt hier nicht, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

3942

m	$R_1 - R_2$	$R_2 - R_3$	m	$P_1 - P_2$	$P_2 - P_3$
16	4,8	4,2	16	3,3	3,3
15	5,0	4,4	15	3,8	3,2
14	5,4	4,4	14	3,8	3,4
13	5,6	4,7	13	—	3,4
12	5,8	4,9	12	4,0	3,7

[1]) E. Lewis, Astrophys. Journ. **40**, 148—153, 1914.

Die Numerierung wurde in der Weise festgelegt, daß die ersten Serienglieder aus den Kombinationsbeziehungen extrapoliert wurden. Dadurch erhalten die Störungen der *P*-Zweige eine um eine Einheit höhere Ordnungszahl als die gleichen Störungen der *R*-Zweige, eine Beziehung, die bereits bei den Cyanbanden und einigen anderen Banden ebenfalls gefunden wurde.

4. Störungen. Als Störungen bezeichnen wir die Erscheinungen, daß Linien ausfallen, neu auftreten, verschoben sind oder anomale Intensität aufweisen. Im folgenden sei eine Zusammenstellung der bisher untersuchten Störungen gegeben.

Erste Längsserie.
$n' = 0$.

3577

$R_1(16)$	$P_1(17)$
Schwache Dublettkomponente, fehlt	Schwache Dublettkomponente, fehlt

3805

$R_1(16)$	$P_1(17)$
Schwache Dublettkomponente, fehlt	Dubletts sind nicht aufgelöst

4059

$R_1(16)$	$P_1(17)$
Schwache Dublettkomponente, fehlt	Dubletts sind nicht aufgelöst

Zweite Längsserie.
$n' = 1$.

3536

$R_1(24)$	$P_1(25)$
Anomale Dublettaufspaltung 0,36 cm^{-1}	Anomale Dublettaufspaltung 0,34 cm^{-1}
$R_1(23)$	
Normale Aufspaltung 0,27	
$R_1(22)$	$P_1(23)$
Anomale Aufspaltung 0,38	Anomale Aufspaltung 0,38
$R_1(21)$	$P_1(22)$
Große Störung (anom. Aufsp.) 2,48	Große Störung (anom. Aufsp.) 1,63
$R_1(19)$	$P_1(20)$
Drei Linien mit den Komponentenabständen 0,42 und 0,45	Drei Linien mit den Komponentenabständen 0,54 und 0,56
$R_2(21)$	$P_2(22)$
Anomale Intensität, geschwächt	Anomale Intensität, geschwächt
$R_2(16)$	$P_2(17)$
Aufgespalten. 2. Komp. geschwächt 1,58	Aufgespalten. Beide Komponenten überlagert

3755

$R_1(24)$ Anomale Dublettaufspaltung 0,32 cm^{-1}	$P_1(25)$ Anomale Dublettaufspaltung, überlagert
$R_1(23)$ Normale Aufspaltung 0,23	$P_1(24)$ Dublett nicht aufgelöst
$R_1(22)$ Anomale Aufspaltung 0,40	$P_1(23)$ Anomale Aufspaltung 0,25
$R_1(21)$ Große Störung (anom. Aufsp.) 2,53	$P_1(22)$ Große Störung (anom. Aufsp.) 1,65
$R_1(19)$ Drei Linien mit den Komponentenabständen 0,43 und 0,40	$P_1(20)$ Drei Linien. Die ersten beiden Komponenten sind überlagert
$R_2(21)$ Anomale Intensität, geschwächt	$P_2(22)$ Anomale Intensität, geschwächt
$R_2(16)$ Aufgespalten. 2. Komp. geschwächt 1,57	$P_2(17)$ Nicht eingeordnet

3998

$R_1(24)$ Anomale Dublettaufspaltung 0,42 cm^{-1}	$P_1(25)$ Anomale Dublettaufspaltung 0,32 cm^{-1}
$R_1(23)$ Normale Aufspaltung 0,28 cm^{-1}	
$R_1(22)$ Anomale Aufspaltung 0,42	$P_1(23)$ Anomale Aufspaltung 0,31
$R_1(21)$ Große Störung (anom. Aufsp.) 2,64	$P_1(22)$ Große Störung (anom. Aufsp.) 1,76
$R_1(19)$ Drei Linien mit den Komponentenabständen 0,41 und 0,40	$P_1(20)$ Drei Linien mit den Komponentenabständen 0,45 und 0,47
$R_2(21)$ Anomale Intensität, geschwächt	$P_2(22)$ Anomale Intensität, geschwächt
$R_2(16)$ Aufgespalten. 2. Komp. geschwächt 1,62	$P_2(17)$ Nicht eingeordnet

Dritte Längsserie.

$n' = 2$.

3710

$R_1(21)$ Fehlt	$P_1(22)$ Kann fehlen. Wegen Überlagerung nicht zu entscheiden
$R_1(17)$ Fehlt	$P_1(18)$ Fehlt
$R_1(16)$ Geschwächt	$P_1(17)$ Geschwächt
$R_2(18)$ Geschwächt	$P_2(19)$ Geschwächt
$R_2(17)$ Geschwächt	$P_2(18)$ Geschwächt
$R_3(18)$ Fehlt	$P_3(19)$ Kann fehlen. Wegen Überlagerung nicht zu entscheiden

3942

$R_1(21)$	$P_1(22)$
Kann fehlen. Wegen Überlagerung nicht zu entscheiden	Kann fehlen. Wegen Überlagerung nicht zu entscheiden
$R_1(17)$ Fehlt	$P_1(18)$ Fehlt
$R_1(16)$ Geschwächt	$P_1(17)$ Geschwächt
$R_2(18)$ Geschwächt	$P_2(19)$ Geschwächt
$R_2(17)$ Geschwächt	$P_2(18)$ Geschwächt
$R_3(18)$ Fehlt	$P_3(19)$ Fehlt

3500

Da in drei von vier Fällen wegen der Überlagerungen über die erste Störung in den Banden 3710 und 3942 nichts ausgesagt werden kann, so sei nur mitgeteilt, daß auch in 3500 $R_1(21)$ fehlt. Ebenso sind alle übrigen Störungen mit denen in jenen Banden in den R-Zweigen identisch. Die P-Zweige sind noch nicht eingeordnet.

Die Aufspaltungen in der zweiten Längsserie wurden mit dem Komparator gemessen.

Aus dieser Übersicht folgern wir:

1. Die Störungen der R-Zweige sind identisch mit den Störungen der P-Zweige. Dadurch wird die getroffene Zuordnung der Zweige gerechtfertigt.

2. Die Störungen der Banden einer Längsserie sind identisch. Da wir aus theoretischen Gründen den Banden einer Längsserie denselben Anfangszustand der Oszillation zuordnen mußten, so folgt hier wie in vielen früher untersuchten Fällen, daß der gestörte Term der Anfangsterm ist.

5. Die Kombinationsbeziehungen. In der Bohrschen Frequenzbedingung

$$h\nu = W - w,$$

wo W die Energie des Anfangszustandes und w die des Endzustandes bezeichnet, wollen wir die Energie darstellen in der Form

$$W = W_1(n') + W_2(m') + W_3(m'^{\alpha} . n'^{\beta}) + W_4(e').$$

$W_1(n')$ = Schwingungsenergie,
$W_2(m')$ = Rotationsenergie,
$W_3(m'^{\alpha} . n'^{\beta})$ = Wechselwirkungsglied,
$W_4(e')$ = Elektronenenergie.

Es sei allgemein $\frac{W}{h} = F$ und $\frac{w}{h} = f$. Dann gilt

$$\begin{aligned} \nu = {} & F_1(n') - f_1(n) \\ & + F_2(m') - f_2(m) \\ & + F_3(m'^{\alpha} \cdot n'^{\beta}) - f_3(m^{\alpha} \cdot n^{\beta}) \\ & + F_4(e') - f_4(e). \end{aligned}$$

Wählen wir vier Banden, von denen je zwei denselben Anfangszustand und Endzustand haben, in unserem Falle z. B.

	$n = 2$	$n = 3$
$n' = 0$	3805	4059
$n' = 1$	3536	3755

dann ergibt sich unter Berücksichtigung der Auswahlregeln

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 = {} & F_1(n_1') - f_1(n_1) \\ & + F_2(m+1) - f_2(m) \\ & + F_3[(m+1)^{\alpha} \cdot n_1'^{\beta}] - f_3(m^{\alpha} \cdot n_1^{\beta}) \\ & + F_4(e') - f_4(e) \end{aligned}\right| \qquad \left.\begin{aligned} \nu_3 = {} & F_1(n_1') - f_1(n_2) \\ & + F_2(m+1) - f_2(m) \\ & + F_3[(m+1)^{\alpha} \cdot n_1'^{\beta}] - f_3(m^{\alpha} \cdot n_2^{\beta}) \\ & + F_4(e') - f_4(e) \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} \nu_2 = {} & F_1(n_2') - f_1(n_1) \\ & + F_2(m-1) - f_2(m) \\ & + F_3[(m-1)^{\alpha} \cdot n_2'^{\beta}] - f_3(m^{\alpha} \cdot n_1^{\beta}) \\ & + F_4(e') - f_4(e) \end{aligned}\right| \qquad \left.\begin{aligned} \nu_4 = {} & F_1(n_2') - f_1(n_2) \\ & + F_2(m-1) - f_2(m) \\ & + F_3[(m-1)^{\alpha} \cdot n_2'^{\beta}] - f_3(m^{\alpha} \cdot n_2^{\beta}) \\ & + F_4(e') - f_4(e). \end{aligned}\right|$$

Durch Subtraktion erhalten wir

$$\begin{aligned} \nu_1 - \nu_2 = {} & F_1(n_1') - F_1(n_2') \\ & + F_2(m+1) - F_2(m-1) \\ & + F_3[(m+1)^{\alpha} \cdot n_1'^{\beta}] - F_3[(m-1)^{\alpha} \cdot n_2'^{\beta}] = \nu_3 - \nu_4. \end{aligned} \qquad (1\,a)$$

Wir spezialisieren diesen Ausdruck zunächst für $n_1' = n_2'$:

$$\begin{aligned} \nu_1 - \nu_2 = {} & F_2(m+1) - F_2(m-1) \\ & + F_3[(m+1)^{\alpha} \cdot n_1'^{\beta}] - F_3[(m-1)^{\alpha} \cdot n_1'^{\beta}] = \nu_3 - \nu_4. \end{aligned} \qquad (1\,b)$$

Dies bedeutet: Kombiniere ich eine Linie eines R-Zweiges mit der Linie des P-Zweiges, die mit ihr den Endzustand gemeinsam hat, dann ist der Wert dieser Differenz für alle Banden einer Längsserie derselbe, oder umgekehrt kann ich aus der Gleichheit dieser Differenzen auf den gleichen Anfangszustand der Oszillation für diese Banden schließen. Dadurch findet der früher gezogene Schluß, daß es die Längsserien sind, die identische Störungen aufweisen, seine Bestätigung. Wurde früher die Zuordnung der Zweige als R_1 und P_1, R_2 und P_2 und R_3 und P_3 durch die Identität der Störungen und den analogen Bau nahegelegt, so ergibt sich jetzt, da die Kombinationsbeziehungen in gleicher Weise für

Erste Längsserie.
$n' = 0$.

	3577			3805			4059		
m	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1
45	28555,4*	28229,5*	325,9						
	—	—	—						
44	—	—	—						
	533,7*	214,5*	319,2						
43	512,2*	200,0*	312,2						
	—	—	—						
42	—	—	—						
	491,2*	185,8*	305,4						
41	470,6*	172,3*	298,3						
	—	—	—						
40	450,3	159,2	291,1						
	450,0*	159,0*	291,0						
39	430,5*	146,3*	284,2						
	430,2	146,1	284,1						
38	—	133,9	—						
	410,9*	133,7*	277,2						
37	391,8*	121,9*	269,9						
	—	121,6	—						
36	—	110,3	—						
	373,1*	110,0*	263,1						
35	355,4*	099,1*	256,3						
	355,1	098,9	256,2						
34	—	088,3	—						
	337,4*	088,2*	249,2						
33	319,8*	078,1*	241,7						
	319,5	077,8	241,7						
32	—	—	—						
	303,0*	068,0*	235,0						
31	286,3*	058,5*	227,8						
	286,1	058,3	227,8						
30	—	049,7	—	—	—	—	—	—	—
	270,1*	049,3*	220,8	26610,6*	26390,4*	220,2	24980,6*	24760,1*	220,5
29	254,3*	040,9*	213,4	594,0*	380,7*	213,3	962,7*	749,3*	213,4
	254,1	—	—	—	—	—	—	—	—
28	239,0	—	—	577,6	—	—	—	—	—
	238,8*	032,5*	206,3	577,4*	371,2*	206,2	945,1*	738,8*	206,3
27	224,0*	024,9*	199,1	561,7*	362,5*	199,2	928,1*	729,2*	198,9
	223,8	024,6	199,2	561,5	—	—	—	—	—
26	209,5	017,5	192,0	546,0	—	—	—	—	—
	209,3*	017,2*	192,1	545,8*	353,9*	191,9	911,4*	719,6*	191,8
25	195,4*	010,5*	184,9	531,0*	346,1*	184,9	895,6*	710,5*	185,1
	195,1	010,3	184,8	530,8	—	—	—	—	—
24	181,6	003,9	177,7	516,3	—	—	—	—	—
	181,4*	003,7*	177,7	516,1*	338,4*	177,7	879,9*	702,2*	177,7

	3577			3805			4059		
m	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1
23	28168,4*	27997,8*	170,6	26502,3*	26331,5*	170,8	24864,6*	24694,4*	170,2
	168,1	997,5	170,6	502,0	—	—	—	—	—
22	155,5	992,0	163,5	488,5	—	—	850,3	—	—
	155,2*	991,7*	163,5	488,3*	324,8*	163,5	850,0*	686,9*	163,1
21	142,9*	986,7*	156,2	475,2*	318,8*	156,4	836,1*	680,0*	156,1
	142,7	986,4	156,3	475,0	—	—	836,0	—	—
20	130,9	981,7	149,2	462,2	—	—	822,5	—	—
	130,6*	—	—	462,0*	313,0*	149,0	822,3*	673,4*	148,9
19	119,3*	977,2*	142,1	449,8*	307,9*	141,9	809,5*	667,6*	141,9
	119,0	—	—	449,6	—	—	809,2	—	—
18	108,0	—	—	437,9	—	—	796,8	—	—
	107,7*	973,0*	134,7	437,6*	303,0*	134,6	796,5*	661,9*	134,6
17				426,6*	298,7*	127,9	784,7*	657,1*	127,6
				426,3	—	—	784,4	—	—
16				—	—	—	—	—	—
				415,3*	294,8	120,5	772,8*	652,4*	120,4
15							762,0*	648,6*	113,4
							761,7	—	—
14							751,2	—	—
							750,9*	644,8*	106,1
13							741,2*	641,9*	99,3
							740,9	—	—
12							731,4	—	—
							731,1*	639,2*	91,9

	3577			3805			4059		
m	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2
45	28554,2	28228,4	325,8						
44	532,3	213,5	318,8						
43	510,9	199,0	311,9						
42	489,8	184,8	305,0						
41	469,2	170,9	298,3						
40	448,8	157,9	290,0						
39	428,9	145,1	283,8						
38	409,3	132,6	276,7						
37	390,1	120,6	269,5						
36	371,7	108,8	262,9						
35	353,5	097,7	255,8						
34	335,4	086,9	248,5						
33	317,8	076,5	241,3						
32	301,0	066,6	234,4						
31	284,3	056,9	227,4						
30	268,0	047,9	220,1	26608,8	26388,6	220,2	24978,5	24758,4	220,1
29	252,3	039,2	213,1	591,9	378,8	213,1	960,3	747,5	212,8
28	236,8	030,8	206,0	575,2	369,4	205,8	942,9	737,1	205,8

	3577			3805			4059		
m	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2
27	28221,7	28023,1	198,6	26559,2	26360,5	198,7	24925,7	24727,1	198,6
26	207,1	015,5	191,6	543,6	352,1	191,5	909,1	717,6	191,5
25	192,9	008,6	184,3	528,5	344,1	184,4	893,0	708,7	184,3
24	179,0	001,8	177,2	513,7	336,5	177,2	877,2	700,2	177,0
23	165,7	27995,6	170,1	499,3	329,4	169,9	862,0	692,9	169,8
22	152,5	989,9	162,6	485,5	322,7	162,8	847,3	684,7	162,6
21	139,9	984,5	155,4	472,0	316,5	155,5	833,1	677,5	155,6
20	127,7	979,4	148,3	459,0	310,8	148,2	819,3	670,9	148,4
19	116,0	974,8	141,2	446,5	305,5	141,0	806,0	665,0	141,0
18	104,3	970,6	133,7	434,4	300,6	133,8	793,1	659,2	133,9
17	093,4	966,7	126,7	422,8	296,1	126,7	780,8	654,3	126,5
16				411,6	292,1	119,5	769,0	649,8	119,2
15							757,7	645,6	112,1
14							746,8	641,9	104,9
13							736,4	638,7	97,7

	3577			3805			4059		
m	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3
44	28530,7	28211,8	318,9						
43	501,1	197,4	311,7						
42	488,0	183,3	304,7						
41	467,3	169,6	297,7						
40	447,0	156,2	290,8						
39	427,0	143,3	283,7						
38	407,4	130,9	276,5						
37	388,2	119,0	269,2						
36	369,6	107,2	262,4						
35	351,3	095,9	255,4						
34	333,3	085,1	248,2						
33	315,9	074,7	241,2						
32	298,8	064,7	234,1						
31	282,1	055,1	227,0						
30	265,9	045,9	220,0	26606,4	26386,9	219,5	24976,2	24756,3	219,9
29	249,9	037,2	212,7	589,4	376,8	212,6	957,9	745,3	212,6
28	234,4	028,9	205,5	572,8	367,4	205,4	940,3	734,9	205,4
27	219,3	021,0	198,3	556,7	358,4	198,3	923,1	724,9	198,2
26	204,7	013,5	191,2	541,1	349,9	191,2	906,4	715,4	191,0
25	190,3	006,4	183,9	525,8	341,9	183,9	890,2	706,4	183,8
24	176,5	27999,8	176,7	511,0	334,2	176,8	874,4	697,8	176,6
23	162,8	993,3	169,5	496,5	327,0	169,5	859,1	689,8	169,3
22	149,7	987,6	162,1	482,7	320,4	162,3	844,4	682,2	162,2
21	137,1	982,2	154,9	469,0	314,2	154,8	829,9	675,1	154,8
20	124,8	977,2	147,6	456,0	308,4	147,6	816,1	668,6	147,5
19	112,8	972,4	140,4	443,3	303,3	140,3	802,8	662,4	140,4
18	101,2	968,1	133,1				789,8	656,9	132,9
17	090,0	964,4	125,6				777,3	651,6	125,7
16							765,5	647,0	118,5
15							753,9	642,8	111,1

Zweite Längsserie.
$n' = 1$.

	3536			3755			3998		
m	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1
29				26937,0*	26726,2*	210,8	25336,8*	25123,9*	212,9
				936,8	—	—	—	—	—
28	28553,2	28349,5	203,7	920,8	—	—	—	113,8	—
	553,0*	349,2*	203,8	920,6*	717,1*	203,5	317,5*	113,6*	203,9
27	538,6*	341,8*	196,8	905,2*	708,4*	196,8	300,7*	104,2*	196,5
	538,2	341,5	196,7	904,9	—	—	300,4	103,9	196,5
26	524,2	334,7	189,5	889,7	700,5	—	284,4	095,0	189,4
	523,9*	334,2*	189,7	889,5*	bis	—	284,1*	094,6*	189,5
					699,5				
25	510,3*	327,7*	182,6	874,9*	692,4	182,5	268,7*	086,2*	182,5
	510,0	327,5	182,5	874,6	—	—	268,4	086,0	182,4
24	496,9	321,3	175,6	860,4	685,1	175,3	253,3	077,9	175,4
	496,5*	321,0*	175,5	860,1*	684,7*	175,4	253,0*	077,6*	175,4
23	483,9*	315,0*	168,9	846,6*	677,8*	168,8	238,5*	069,7*	168,8
	483,6	313,4	170,2	846,4	676,1	170,3	238,2	067,9	170,3
22	471,2	—	—	833,1	671,6	—	224,2	—	—
	470,8*	309,4*	161,4	832,7*	bis		223,7*	062,5*	161,2
					671,0				
					666,0				
21		304,6			bis			056,1	
	458,6*	304,2*	154,4	819,6*	665,3		209,9*	055,6*	154,3
	456,1	303,8	152,3	817,1	665,0	152,1	207,3	055,2	152,1
20	447,0	299,6	147,4	807,2	—	—	196,8	—	—
	446,7*	299,3*	147,4	807,1*	659,6*	147,5	196,5*	049,2*	147,3
19	435,7	—	—	795,3	—	—	184,2	—	—
	435,4*	295,0*	140,4	794,9*	654,7*	140,2	183,7*	043,5*	140,2
	434,9	294,9	140,0	794,5	—	—	183,3	—	—
18	424,2	—	—						
	423,9*	291,0*	132,9						
17	413,6*	287,5*	126,1						
	413,4	—	—						
16	403,4	284,3	119,1						
	403,0*	284,1*	118,9						
15	393,7*	281,7*	112,0						
	393,4	281,3	112,1						

	3536			3755			3998		
m	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2
29				26 934,6	26 724,3	210,3			
28	28 550,7	28 347,5	203,2	918,3	715,0	203,3			
27	536,0	339,8	196,2	902,6	706,3	196,3	25 298,1	25 102,0	196,1
26	521,6	332,3	189,3	887,1	697,8	189,3	281,6	092,7	188,9
25	507,7	325,4	182,3	872,1	690,2	181,9	265,9	083,7	182,2
24	494,0	319,0	175,0	857,6	682,7	174,9	250,2	075,3	174,9
23	480,9	312,7	168,2	843,5	675,6	167,9	235,3	067,1	168,2
22	468,0	307,0	161,0	829,8	669,0	160,8	220,7	060,0	160,7
21	455,5	301,9	153,6	816,6	662,8	153,8	206,8	053,0	153,8

	3536			3755			3998		
m	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2
20	28 443,5	28 296,9	146,6	26 803,8	26 657,3	146,5	25 193,1	25 046,6	146,5
19	431,9	292,5	139,4	791,3	652,0	139,3	180,1	040,6	139,5
18	420,5	288,6	131,9						
	—	287,5	—						
17	409,7	284,6	125,1						
16	399,8	281,3	118,5						
	398,3								

	3536			3755			3998		
m	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3
28	28 548,3	28 345,2	203,1	26 915,7	26 712,8	202,9	25 312,2	25 109,4	202,8
27	533,4	337,4	196,0	899,7	704,9	195,8	295,3	099,5	195,8
26	519,0	330,0	189,0	884,3	695,6	188,7	278,8	090,1	188,7
25	504,9	323,2	181,7	869,3	687,7	181,6	262,9	081,2	181,7
24	491,2	316,6	174,6	854,7	618,2	174,5	247,2	072,8	174,7
23	477,9	310,4	167,5	840,5	673,1	167,4	232,2	064,9	167,3
22	465,0	304,6	160,4	826,8	666,5	160,3	217,6	057,3	160,3
21	452,5	299,3	153,2	813,4	660,3	153,1	203,5	050,3	153,2
20	440,3	294,3	146,0	800,5	654,7	145,8	189,8	043,8	146,0
								038,2	
19	428,6	289,8	138,8	787,9	649,3	138,6	176,6	bis	—
								037,4	
18	417,1	285,7	131,4	775,9	644,5	131,4	163,8	032,2	131,6
17	406,2	282,0	124,2	764,3	640,1	124,2	151,5	027,1	124,4
		278,7							
16	395,6	bis	—	753,1	636,1	117,0	139,6	022,6	117,0
		278,3							
15	385,5	275,8	109,7	742,3	632,3	110,0	128,3	018,2	110,1
14	375,8	273,1	102,7	732,1	629,3	102,8	117,4	014,7	102,7
				722,3	627,6				
13	366,3	270,9	95,4	bis	bis	—	106,8	011,6	95,2
				721,7	626,4				
12	357,3	269,4	87,9	712,5	624,6	87,9	096,9	008,9	88,0
								006,9	
11	348,6	268,0	80,6	703,5	622,8	80,7	087,4	bis	—
								006,1	
10	340,3	267,1	73,2	694,9	621,6	73,3	078,3	004,9	73,4
					620,9				
9	332,4	266,6	65,8	686,6	bis	—	069,7	003,9	65,8
					620,2				
8	324,8	266,6	58,2	678,8	620,2	—	061,5	003,1	58,4
				671,6					
7	317,8	267,1	50,7	bis	620,2	—	053,9	003,1	50,8
				671,0					
6	311,1	268,0	43,1	664,4	621,2	43,2	046,6	003,4	43,2
5	304,9	269,4	35,5	657,9	622,4	35,5	039,9	004,4	35,5
								006,9	
4							033,7	bis	—
								006,1	
3							028,0	008,9	19,1
2							023,1	011,6	11,5

Dritte Längsserie.

$n' = 2$.

	3710			3942		
m	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1
28				—	25462,3	—
				25663,1*	462,0*	201,1
27	27222,0*	27028,1*	193,9	646,9*	453,0*	193,9
	221,6	—	—	—	452,5	—
26	207,2	—	—	—	443,9	—
	206,8*	019,7*	187,1	630,6*	443,5*	187,1
25	192,8*	012,5*	180,3	615,6*	435,1*	180,5
	192,2	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—
	178,1*	005,1*	173,0	600,1*	427,0*	173,1
23	164,8*	—	—	585,8*	—	—
	—	—	—	—	—	—
22	151,6	—	—	—	412,6	—
	151,3*	26992,0*	159,3	571,7*	412,3*	159,4
21	—	986,0*	—	—	405,9*	—
	—	—	—	—	405,7	—
20	126,7	—	—	—	—	—
	126,2*	980,7*	145,5	545,2*	399,5*	145,7
19	114,6*	—	—	532,4*	—	—
	114,2	—	—	532,0	—	—
18	103,1	—	—	520,2	—	—
	102,8*	971,4*	131,4	519,9*	388,7*	131,2
17	—	967,6*	—	—	383,9*	—
	—	—	—	—	—	—
16	081,3	—	—	497,3	379,9	117,4
	081,0*	963,7*	117,3	497,0*	379,6*	—
15	071,2*	960,9*	110,3	486,5*	376,1*	110,4
	070,9	—	—	486,2	375,8	110,4
14	061,6	—	—	476,3	—	—
	061,2*	957,6*	103,6	475,9*	372,3*	103,6
13	052,3*	955,5*	96,8	466,5*	369,8*	96,7
	052,0	—	—	466,1	369,6	96,5
12	043,4	—	—	457,1	367,1	90,0
	043,1*	953,3*	89,8	456,8*	366,9*	89,9
11	035,1*	951,6*	83,5	448,3*	365,3*	83,0
	934,7	—	—	447,9	—	—
10	027,1	—	—	453,9	—	—
	026,8*	950,7*	76,1	439,5*	363,8*	75,7
9	019,7*	950,2*	69,5	442,0*	362,8*	69,2
	019,3	—	—	431,7	—	—
8	012,5	—	—	424,6	—	—
	012,2*	949,6*	62,6	424,2*	362,1*	62,1

	3710			3942		
m	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2
28				25661,0	25459,8	201,2
27	27219,0	27025,6	193,4	643,9	450,3	193,6
26	204,0	017,4	186,6	627,6	441,1	186,5
25	189,5	009,7	179,8	612,4	432,5	179,9
24	175,2	002,5	172,7	597,1	424,6	172,5
23	161,4	26995,8	165,6	582,4	416,8	165,6
22	148,1	989,5	158,6	568,2	409,6	158,6
21	135,2	983,5	151,7	554,6	402,9	151,7
20	122,7	978,0	144,7	541,2	396,5	144,7
19	110,5	973,2	137,3	528,2	390,9	137,3
18	098,7	968,4	130,3	515,7	385,4	130,3
17	087,6	964,1	123,5	504,0	380,6	123,4
16	076,6	969,4	116,2	492,5	376,1	116,4
15	066,4	957,1	109,3	481,5	372,3	109,2
14	056,3	954,1	102,2	470,9	368,7	102,2
13	046,9	951,6	95,3	460,9	365,8	95,1
12	037,7	949,6	88,1	451,3	363,3	88,0
11	029,1	948,0	81,1	442,2	361,3	80,9
10	020,7	946,9	73,8	433,4	359,6	73,8
9	013,0	946,2	66,8	425,2	358,5	66,7
8	005,4	945,8	59,6	417,4	358,0	59,4
7	26998,6	—	—	410,3	357,8	52,5
6	992,0	946,6	45,4	403,5	358,0	45,5
5	986,0	947,5	38,5	397,3	358,8	38,5
4	980,3	948,8	31,5	391,4	360,1	31,3

	3710			3942		
m	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3
28				25656,6	25456,8	199,8
27	27216,0	27023,0	193,0	640,8	447,5	193,3
26	201,0	014,8	186,2	624,7	438,5	186,2
25	186,3	007,1	179,2	609,0	429,8	179,2
24	172,1	26999,8	172,3	593,8	421,5	172,3
23	158,1	993,0	165,1	579,0	413,9	165,1
22	144,8	986,5	158,3	564,8	406,6	158,2
21	131,8	980,7	151,1	551,0	399,9	151,1
20	119,0	—	—	537,4	—	—
19	106,9	970,0	136,9	524,5	387,7	136,8
18	—	965,2	—	—	382,3	—
17	083,6	960,9	122,7	499,9	377,3	122,6
16	072,7	957,1	115,6	488,3	372,9	115,4

	3710			3942		
m	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3
15	27062,1	26953,6	108,5	25477,1	25368,9	108,2
14	052,0	950,7	101,3	466,5	365,3	101,2
13	042,3	948,3	94,0	456,2	362,1	94,1
12	032,9	946,1	86,8	446,4	359,6	86,8
11	024,1	944,4	79,7	436,9	357,7	79,4
10	015,6	943,2	72,4	428,1	355,9	72,2
9	007,4	942,3	65,1	419,5	354,8	64,7
8	26999,8	942,2	57,6	411,6	354,1	57,5
7	992,4	942,2	50,2	404,1	354,0	50,1
6	985,7	942,8	42,9	397,0	354,4	42,6
5	979,2	944,1	35,1	390,4	355,4	35,0
4	973,2	945,8	27,4	384,2	357,0	27,2
3	967,6	948,0	19,6	378,6	358,8	19,8
2	962,4	950,7	11,7	372,9	361,3	11,6

alle diese Zweige gelten, die Notwendigkeit dieser Zuordnung. Fassen wir das Ergebnis dieser Rechnung kurz zusammen:

Die Linien $R_i(m)$ und $P_i(m-1)$ $(i = 1, 2, 3)$ haben gleichen Endzustand der Rotation. Die untersuchten Banden der ersten Längsserie 3577, 3805 und 4059 haben gleichen Anfangszustand der Oszillation. Dasselbe gilt für die Banden 3536, 3755, 3998 der zweiten und 3710 und 3942 der dritten Längsserie. In den vorstehenden Tabellen sind die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen angegeben. Die Bemerkungen zu den Linien sollen dem Meßmaterial beigefügt werden, das später veröffentlicht werden wird.

Den Formeln (1) entsprechend bilden wir folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= F_1(n_1') - f_1(n_1) \\
&\quad + F_2(m) - f_2(m-1) \\
&\quad + F_3(m^\alpha \cdot n_1'^\beta) - f_3[(m-1)^\alpha \cdot n_1^\beta] \\
&\quad + F_4(e') - f_4(e), \\
\nu_2 &= F_1(n_2') - f_1(n_1) \\
&\quad + F_2(m) - f_2(m-1) \\
&\quad + F_3(m^\alpha \cdot n_2'^\beta) - f_3](m-1)^\alpha \cdot n_1^\beta] \\
&\quad + F_4(e') - f_4(e),
\end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned}
\nu_3 &= F_1(n_1') - f_1(n_2) \\
&\quad + F_2(m) - f_2(m+1) \\
&\quad + F_3(m^\alpha \cdot n_1'^\beta) - f_3[(m+1)^\alpha \cdot n_2^\beta] \\
&\quad + F_4(e') - f_4(e), \\
\nu_4 &= F_1(n_2') - f_1(n_2) \\
&\quad + F_2(m) - f_2(m+1) \\
&\quad + F_3(m^\alpha \cdot n_2'^\beta) - f_3[(m+1)^\alpha \cdot n_2^\beta] \\
&\quad + F_4(e') - f_4(e).
\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Die Subtraktion ergibt

$$\begin{aligned}
\nu_1 - \nu_3 &= f_1(n_2) - f_1(n_1) \\
&\quad + f_2(m+1) - f_2(m-1) \\
&\quad + f_3[(m+1)^\alpha \cdot n_2^\beta] - f_3[(m-1)^\alpha \cdot n_1^\beta] = \nu_2 - \nu_4. \qquad (2\,a)
\end{aligned}$$

Dritte Querserie.

$n = 2$.

	3805			3536		
m	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	Δf_1	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	Δf_1
30	—	—	—			
	26610,6*	26411,1*	199,5			
29	594,0*	400,5*	193,5			
	—	—	—			
28	577,6	—	—	28553,2	28366,3	186,9
	577,4*	390,4*	187,0	553,0*	366,1*	186,9
27	561,7*	380,7*	181,0	538,6*	357,6*	181,0
	561,5	—	—	538,2	—	—
26	546,0	—	—	524,2	349,5	174,7
	545,8*	371,2*	174,6	523,9*	349,2*	174,7
25	531,0*	362,5*	168,5	510,3*	341,8	168,5
	530,8	—	—	510,0	341,5*	168,5
24	516,3	—	—	496,9	334,7	162,2
	516,1*	353,9*	162,2	496,5*	334,2*	162,3
23	502,3*	346,1*	156,2	483,9*	327,7*	156,2
	502,0	—	—	483,6	327,5	156,1
22	488,5	—	—	471,2	321,3	149,9
	488,3*	338,4*	149,9	470,8*	321,0*	149,8
21	475,2*	331,5*	143,7	458,6*	315,0*	143,6
	475,0	—	—	456,1	313,4	142,7
20	462,2	—	—	447,0	—	—
	462,0*	324,8*	137,2	446,7*	309,4*	137,3
19	—	—	—	435,7	304,6	131,1
	449,8*	318,8*	131,0	435,4*	304,2*	131,2
	449,6	—	—	434,9	303,8	131,1
18	437,9	—	—	424,2	299,6	124,6
	437,6*	313,0*	124,6	423,9*	299,3*	124,6
17	426,6*	307,9*	118,7	413,6*	295,0*	118,6
	426,3	—	—	413,4	294,9	118,5
16	—	—	—	403,4	—	—
	415,3*	303,0*	112,3	403,0*	291,0*	112,0
15	404,7*	298,7*	106,0	393,7*	287,5*	106,2
	404,5	—	—	393,4	—	—
14	394,6	—	—	384,2	284,3	99,9
	394,3*	294,8*	99,5	383,9*	284,1*	99,8
13				375,2*	281,7*	93,5
				374,8	281,3	93,5
12				366,6	279,1	87,5
				366,3*	278,9*	87,4
11				358,5*	277,3*	81,2
				358,3	277,0	81,3

	3805			3536		
m	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	Δf_2	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	Δf_2
30	26608,8	26409,7	199,1			
29	591,9	398,9	193,0			
28	575,2	388,6	186,6	28550,7	28364,0	186,7
27	559,2	378,8	180,4	536,0	355,7	180,3
26	543,6	369,4	174,2	521,6	347,5	174,1
25	528,5	360,5	168,0	507,7	339,8	167,9
24	513,7	352,1	161,6	494,0	332,3	161,7
23	499,3	344,1	155,2	480,9	325,4	155,5
22	485,5	336,5	149,0	468,0	319,0	149,0
21	472,0	329,4	142,6	455,5	312,7	142,8
20	459,0	322,7	136,3	443,5	307,0	136,5
19	446,5	316,5	130,0	431,9	301,9	130,0
18	434,4	310,8	123,6	420,5	296,9	123,6
17	422,8	305,5	117,3	409,7	292,5	117,2
16	411,6	300,6	111,0	399,8	288,6	111,2
	—	—	—	398,3	287,5	110,8
15	400,5	296,1	104,4	389,1	284,6	104,5
14	390,2	292,1	98,1	379,4	281,3	98,1

	3805			3536		
m	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	Δf_3	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	Δf_3
30	26606,4	26407,7	198,7			
29	589,4	397,3	192,1			
28	572,8	386,9	185,9	28548,3	28362,0	186,3
27	556,7	376,8	179,9	533,4	353,5	179,9
26	541,1	367,4	173,7	519,0	345,2	173,8
25	525,8	358,4	167,4	504,9	337,4	167,5
24	511,0	349,9	161,1	491,2	330,0	161,2
23	496,5	341,9	154,6	477,9	323,2	154,7
22	482,7	334,2	148,5	465,0	316,6	148,4
21	469,0	327,0	142,0	452,5	310,4	142,1
20	456,0	320,4	135,6	440,3	304,6	135,7
19	443,3	314,2	129,1	428,6	299,3	129,3
18	431,3	308,4	122,9	417,1	294,3	122,8
17	419,5	303,0	116,5	406,2	289,8	116,4
16				395,6	285,7	109,9
15				285,5	282,0	103,5

Vierte Querserie.

$n = 3$.

	4059			3755		
m	R_1 (m)	P_1 (m + 1)	Δf_1	R_1 (m)	P_1 (m + 1)	Δf_1
29	24 962,7*	24 771,5*	191,2	26 937,0*	26 745,9*	191,1
	—	—	—	936,8	—	—
28	—	—	—	920,8	—	—
	945,1*	760,1*	185,0	920,6*	735,8*	184,8
27	928,1*	749,3*	178,8	905,2*	726,2*	179,0
	—	—	—	904,9	—	—
26	—	—	—	889,7	—	—
	911,4*	738,8*	172,6	889,5*	717,1*	172,4
25	895,6*	729,2*	166,4	874,9*	708,4*	166,5
	—	—	—	874,6	—	—
					700,5	
24	—	—	—	860,4	bis	
	879,9*	719,6*	160,3	860,1*	699,5	
23	864,6*	710,5*	154,1	846,6*	692,4*	154,2
	—	—	—	846,4	—	—
22	850,3	—	—	833,1	685,1	148,0
	850,0*	702,2*	147,8	832,7*	684,7*	148,0
21	836,1*	694,4*	141,7	819,6*	677,8*	141,8
	836,0	—	—	817,1	676,1	141,0
					671,6	
20	822,5	—	—	807,2	bis	
	822,3*	686,9*	135,4	807,1*	671,0	
					666,0	
19	—	—	—	795,3	bis	
	809,5*	680,0*	129,5	794,9*	665,3	
	809,2	—	—	794,5	665,0	129,5
18	796,8	—	—	783,2	—	—
	796,5*	673,4*	123,1	783,0*	659,6*	123,4
17	784,7*	667,6*	117,1	771,9*	654,6*	117,3
	784,4	—	—	771,7	—	—
16	—	—	—			
	772,0*	661,9*	111,1			
15	762,0*	657,1*	104,9			
	761,7	—	—			
14	751,2	—	—			
	750,9*	652,4*	98,5			
13	741,2*	648,6*	92,6			
	740,9	—	—			
12	731,4	—	—			
	731,1*	644,8*	86,3			
11	722,4*	641,9*	80,5			
	722,1	—	—			
10	713,6	—	—			
	713,3*	639,2*	74,1			

	4059			3755		
m	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	Δf_2	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	Δf_2
29	24 960,3	24 769,7	190,6	26 934,6	26 744,0	190,6
28	942,9	758,4	184,5	918,3	734,0	184,3
27	925,7	747,5	178,2	902,6	724,5	178,3
26	909,1	737,1	172,0	887,1	715,0	172,1
25	893,0	727,1	165,9	872,1	706,3	165,8
24	877,2	717,6	159,6	857,6	697,8	159,8
23	862,0	708,7	153,3	843,5	690,2	153,3
22	847,3	700,2	147,1	829,8	682,7	147,1
21	833,1	692,2	140,9	816,6	675,6	141,0
20	819,3	684,7	134,6	803,8	669,0	134,8
19	806,0	677,5	128,5	791,3	662,8	128,5
18	793,1	670,9	122,2	779,4	657,3	122,1
17	780,8	665,0	115,8	767,9	652,0	115,9
16	769,0	659,2	109,8			
15	757,7	654,3	103,4			
14	746,8	649,8	97,0			
13	736,4	645,6	90,8			
12	726,4	641,9	84,5			
11	717,1	638,7	78,4			

	4059			3755		
m	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	Δf_3	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	Δf_3
29	24 957,9	24 767,7	190,2	26 932,0	26 741,7	190,2
28	940,3	756,3	184,0	915,7	731,7	184,0
27	923,1	745,3	177,8	899,7	722,3 bis 721,7	
26	906,4	734,9	171,5	884,3	712,8	171,5
25	890,2	724,9	165,3	869,3	704,0	165,3
24	874,4	715,4	159,0	854,7	695,6	159,1
23	859,1	706,4	152,7	840,5	687,7	152,8
22	844,4	697,8	146,6	826,8	680,2	146,6
21	829,9	689,8	140,1	813,4	673,1	140,3
20	816,1	682,2	133,9	800,5	666,5	134,0
19	802,8	675,1	127,7	787,9	606,3	127,6
18	789,8	668,6	121,2	775,9	654,7	121,2
17	777,3	662,4	114,9			
16	765,5	656,9	108,6			
15	753,9	651,6	102,3			
14	742,7	647,0	95,7			
13	732,4	642,8	89,6			
12	722,4	639,2	83,2			

Fünfte Querserie.

$n = 4$.

	3998			3710		
m	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	Δf_1	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	Δf_1
27	25 300,7*	25 123,9*	176,8	27 222,0*	27 045,2*	176,8
	300,4	—	—	221,6	—	—
26	284,4	113,8	170,6	207,2	—	—
	284,1*	113,6*	170,5	206,8*	036,2*	170,6
25	268,7*	104,2*	164,5	192,8*	028,1*	164,7
	268,4	103,9	164,5	192,2	—	—
24	253,3	095,0	158,3	—	—	—
	253,0*	094,6*	158,4	178,1*	019,7*	158,4
23	238,5	086,2*	152,3	164,8*	012,5*	152,3
	238,2*	086,0	152,2	—	—	—
22	224,2	077,9	146,3	151,6	—	—
	223,7*	077,6*	146,1	151,3*	005,1*	146,2
21	209,9*	069,7*	140,2			
	207,3	067,9	139,4			
20	196,8	—	—	126,7	—	—
	196,5*	062,5*	134,0	126,2*	26 992,0*	134,2
19	184,2	056,1	128,1	114,6*	986,0*	128,6
	183,7*	055,6*	128,1	114,2	—	—
	183,3	055,2	128,1			
18	171,4	—	—	103,1	—	—
	171,1*	049,2*	121,9	102,8*	980,7*	122,1
17	159,3*	043,5*	115,8			
	159,1	—	—			
16				081,3	—	—
				081,0*	971,4*	109,6
15				071,2*	967,6*	103,6
				070,9	—	—
14				061,6	—	—
				061,2*	963,7*	97,5
13				052,3*	960,9*	91,4
				052,0	—	—
12				043,4	—	—
				043,1*	957,6*	85,5
11				035,1*	955,5*	79,6
				034,7	—	—
10				027,1	—	—
				026,8*	953,3*	73,5
9				019,7*	951,6*	68,1
				019,3	—	—
8				012,5	—	—
				012,2*	950,7*	61,5
7				005,9*	950,2*	55,7
				005,4	—	—
6				26 999,8	—	—
				099,3*	949,6*	49,7

	3998			3710		
m	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	Δf_2	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	Δf_2
27	25 298,1	25 121,9	176,2	27 219,0	27 043,0	176,0
26	281,6	111,7	169,9	204,0	034,0	170,0
25	265,9	102,0	163,9	189,5	025,6	163,9
24	250,2	092,7	157,5	175,2	017,4	157,8
23	235,3	083,7	151,6	161,4	009,7	151,7
22	220,7	075,3	145,4	148,1	002,5	145,6
21	206,8	067,2	139,6	135,2	26 995,8	139,4
20	193,1	060,0	133,1	122,7	989,5	133,2
19	180,1	053,0	127,1	110,5	983,5	127,0
18	167,4	046,6	120,8	098,7	978,0	120,7
17	155,3	040,6	114,7	087,6	973,2	114,4
16	144,1	—	—	076,6	968,4	108,2
	142,4	—	—	—	—	—
15	132,2	030,0	102,2	066,4	964,1	102,3
14	121,4	025,5	95,9	056,3	960,4	95,9
13	111,2	021,4	89,8	046,9	957,1	89,8
12	101,5	017,8	83,7	037,7	954,1	83,6
11	092,2	014,7	77,5	029,1	951,6	77,5
10	083,2	012,1	71,1	020,7	949,6	71,1
9	074,8	009,9	64,9	013,0	948,0	65,0
8	067,0	008,3	58,7	005,4	946,9	58,5
7	052,5	007,3	52,2	26 998,6	946,2	52,4
6	052,6	006,6	46,0	992,0	945,8	46,2

	3998			3710		
m	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	Δf_3	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	Δf_3
27	25 295,3	25 119,7	175,6	27 216,0	27 040,3	175,7
26	278,8	109,4	169,4	201,0	031,4	169,6
25	262,9	099,5	163,4	186,3	023,0	163,3
24	247,2	090,1	157,1	172,1	014,8	157,3
23	232,2	081,2	151,0	158,1	007,1	151,0
22	217,6	072,8	144,8	144,8	26 999,8	145,0
21	203,5	064,9	138,6	131,8	993,0	138,8
20	189,8	057,3	132,5	119,0	986,5	132,5
19	176,6	050,3	126,3	106,9	980,7	126,2
18	163,8	043,8	120,0	—	—	—
17	151,5	037,9	113,6	083,6	970,0	113,6
16	139,6	032,2	107,4	072,7	965,2	107,5
15	128,3	027,1	101,2	062,1	960,9	101,2
14	117,4	022,6	94,8	052,0	957,1	94,9
13	106,8	018,2	88,6	042,3	953,6	88,7
12	096,9	014,7	82,2	032,9	950,7	82,2
11	087,4	011,6	75,8	024,1	948,3	75,8
10	078,3	008,9	69,4	015,6	946,1	69,5
9	069,7	006,6	63,1	007,4	944,4	63,0
8	061,5	004,9	56,6	26 999,8	943,2	56,6
7	053,9	003,9	50,0	992,4	942,3	50,1
6	046,6	003,1	43,5	985,7	942,2	43,5
5	039,9	003,1	36,8	979,2	942,2	37,0
4	033,7	003,4	30,3	973,2	942,8	30,4
3	028,0	004,4	23,6	967,6	944,1	23,5
2	023,1	006,6	16,5	962,4	945,8	16,6
1	018,5	008,9	9,6	957,6	948,0	9,6

Setzen wir auch hier zunächst $n_2 = n_1$, dann folgt

$$\nu_1 - \nu_3 = f_2(m+1) - f_2(m-1) + f_3[(m+1)^\alpha . n_1^\beta] - f_3[(m-1)^\alpha . n_1^\beta] = \nu_2 - \nu_4. \qquad (2\,b)$$

Das heißt: Kombiniere ich eine Linie eines R-Zweiges mit der Linie des P-Zweiges, die denselben Anfangszustand der Rotation besitzt, dann müssen diese Differenzen für alle Banden mit demselben Endzustand der Oszillation gleich sein, oder wenn diese Differenzen gleich sind, dann haben diese Banden gleichen Endzustand der Oszillation.

Wir erkennen aus den Tabellen die Richtigkeit der Anordnung der untersuchten Banden in den Querserien und weiterhin, daß die Linien $R(m)$ und $P(m+1)$ denselben Anfangszustand der Rotation besitzen. Daraus folgt mit Notwendigkeit, daß identische Störungen der R- und P-Zweige den gleichen Anfangszustand besitzen.

Eine weitere Mitteilung soll Kombinationsbeziehungen von solchen Banden enthalten, die zugleich verschiedenen Längs- und Querserien angehören.

Ich benutze jetzt schon die Gelegenheit, Herrn Privatdozent Dr. Mecke, dessen Rat mir von größtem Nutzen gewesen ist, und Herrn Professor Konen meinen aufrichtigen Dank abzustatten.

Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper. II.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 15. Juni 1924.)

Durch eine methodisch andersartige Berechnung der von Derieux im Millikanschen Laboratorium bei verschiedenen Drucken beobachteten Quecksilbertröpfchen ergibt sich nicht nur eine einwandfreie Bestimmung der Teilchengröße, sondern auch eine Konstante des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes, die von der von Millikan für Quecksilber-Luft angegebenen Konstanten wesentlich abweicht. Da man gleichzeitig als Ladungen der Probekörper Abweichungen vom Elektronenwerte und dessen Vielfachen erhält, erscheint daher der Ehrenhaftsche Schluß neuerdings bestätigt, daß auf mikroskopischen und submikroskopischen Metallprobekörpern andere Ladungen stabil sind als auf Probekörpern aus Dielektrizis.

Den derzeit einzigen einwandfreien Beweis für die Existenz eines Elementarquantums der Elektrizität können nur Ladungsbestimmungen an einzelnen, möglichst kleinen submikroskopischen Probekörpern[1]) nach der Ehrenhaft-Millikanschen Methode darstellen. Dabei müßte natürlich dieses elektrische Elementarquantum an allen Materialien, die die Voraussetzungen der Ehrenhaft-Millikanschen Methode erfüllen, festzustellen sein, also sowohl an Dielektrizis als auch an Metallen. Nun ist bekanntlich Millikan der Ansicht, daß dieser Nachweis ihm und seinen Schülern bereits gelungen sei, indem nicht nur an Dielektrizis wie Öl (Millikan) und Schellack [Lee[2])], sondern auch an Metallen wie Quecksilber [Derieux[3])] die Existenz des Elementarquantums sichergestellt werden konnte. Gegen das Verfahren, das Millikan und seine Schüler dabei benutzen, können aber schwerwiegende Bedenken erhoben werden, nämlich 1. daß nur bis zu einer gewissen Teilchengröße ($3 \cdot 10^{-5}$ cm) Ladungsmessungen vorgenommen werden; 2. daß bereits von vornherein die Gleichheit der Ladungen auf allen Pk, d. h. die Existenz des Elementarquantums vorausgesetzt wird, und 3. daß der Radius der Pk mit Hilfe dieses vorausgesetzten Elementarquantums, das bei $4.8 \cdot 10^{-10}$ ESE liegen soll, berechnet wird. Da aber die Größenbestimmung des Trägers der elektrischen Ladung den Kernpunkt des Problems, die elektrische Ladung mikroskopischer und submikroskopischer Pk zu bestimmen, darstellt, erscheint diese Berechnungsweise äußerst bedenklich. Eine Überprüfung derselben ist daher angezeigt.

---

[1]) Im folgenden bedeutet Pk = Probekörper.

[2]) J. Y. Lee, Phys. Rev. **4**, 420, 1914.

[3]) J. B. Derieux, ebenda **11**, 203, 1918.

Das Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz

$$\frac{4}{3}a^3\pi(\sigma-\varrho)g = 6\pi\mu a v\left(1+A\frac{l}{a}\right)^{-1}$$

kann, wenn

$$\frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu}a^2 = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu}aA = \beta$$

gesetzt wird, in der Form $v = \alpha + \beta l$ geschrieben werden. Es fordert also in der v, l-Ebene eine lineare Beziehung zwischen v und l. Da es nun gelingt, die Fallzeiten eines und desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken zu messen[1]), so ist damit die einzelne Gerade durch die experimentell bestimmbaren Größen

$$\alpha = \frac{v_1 l_2 - v_2 l_1}{l_2 - l_1} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{v_2 - v_1}{l_2 - l_1}$$

festgelegt[2]). Sind alle zugrunde gelegten Voraussetzungen[3]) erfüllt, so kann, da

$$\alpha = \frac{v_1 l_2 - v_2 l_1}{l_2 - l_1} = \frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu}a^2$$

gilt, der Radius des Pk aus der Beziehung

$$a = \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\mu}{(\sigma-\varrho)g}\alpha}$$

bestimmt werden. Diese Größenbestimmung des Trägers der elektrischen Ladung ist von jeder Annahme über die Ladung der Teilchen unabhängig[4]) und wie im nachfolgenden noch näher auseinander gesetzt werden wird, außerordentlicher Genauigkeit fähig.

Nun gelang es aber auch Herrn Derieux in seiner schon oben erwähnten Arbeit, die von Millikan[5]) als Beweis dafür herangezogen wurde, daß auch auf Metallteilchen nur elektrische Ladungen derselben Größe ($4{,}774 \cdot 10^{-10}$ ESE) wie auf Öltröpfchen stabil wären, ein und dasselbe Quecksilbertröpfchen bei verschiedenen Gasdrucken zu beobachten. Es wird daher im folgenden nicht nur möglich sein, die von

---

[1]) Zuerst von E. Meyer und W. Gerlach, Ann. d. Phys. **47**, 224, 1915, und I. Parankiewicz, Phys. ZS. **19**, 280, 1918 angegeben.

[2]) R. Bar und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 225, 1921.

[3]) a) Kugelgestalt der Pk; b) Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes mit einem konstanten A; c) Dichte der Pk gleich der des kompakten Ausgangsmaterials.

[4]) Vgl. dazu auch ZS. f. Phys. **16**, 34, 1923.

[5]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **8**, 620, 1916; „The Electron", S. 176, 1917; „Das Elektron", Die Wissenschaft **69**, 166, 1922.

Derieux verwendete von Millikan angegebene Größenbestimmung, sondern auch die Behauptungen über die an diesen Teilchen auftretenden Ladungen zu überprüfen.

Eine Betrachtung der Derieuxschen Messungsprotokolle zeigt vorerst die erstaunliche Tatsache, daß unter elf Quecksilbertröpfchen (Protokollnummer 51 bis 61), die bei verschiedenen Gasdrucken gemessen werden konnten, sich drei vorfinden, die bei vermindertem Druck eine längere Fallzeit aufweisen als bei Atmosphärendruck. Ein solches Verhalten scheint zunächst ganz undenkbar. Um die hier vorliegenden Verhältnisse klar überblicken zu können, wurden die Reziprokwerte der angegebenen Fallzeiten (= Fallgeschwindigkeiten, da Fallstrecke 1 cm) als Funktionen der zugehörigen mittleren freien Weglängen graphisch aufgetragen und zusammengehörige Punkte durch eine Gerade verbunden. Man erhielt ein den schon von Bär[1]) angegebenen Diagrammen analoges. Nach dem von Bär[2]) angegebenen Rechenverfahren konnten nun der Radius und die Dichte dieser Pk unter Zugrundelegung der von Millikan für Quecksilber-Luft angegebenen Konstanten bestimmt werden:

	Pk Nummer							
	53	55	56	57	58	59	60	61
$a \cdot 10^{-5}$ cm . .	72,73	15,59	24,37	14,44	5,149	5,805	4,213	5,051
σ g/cm³	1,233	1,718	0,961	2,623	11,19	9,719	20,54	19,53

Man könnte also mit Herrn Bär schließen, daß die von Derieux gemessenen von Millikan als Beweis-Pk für die universelle Existenz des Elementarquantums verwendeten Quecksilbertröpfchen „gewaltige Abweichungen von der Kugelgestalt oder aber eine schwammartige Struktur zeigen“[3]). Solche Schlußfolgerungen sind aber bei durch Verdampfung erzeugten Quecksilbertröpfchen natürlich sinnlos. Man muß also versuchen, zur Deutung dieses außerordentlich merkwürdigen Verhaltens plausiblere Annahmen heranzuziehen. Da nun bloß durch sechs Löcher in der Mitte der oberen Platte die im Kondensator befindliche Luft weggepumpt wurde, so müßte, wenn der Gleichgewichtszustand zwischen der im Kondensator befindlichen und der im „pressure cylinder“[4]) befindlichen Luft auch nach Verschluß der zur Pumpe führenden

[1]) R. Bär, Ann. d. Phys. **59**, 397, 398, 401—403, 1919.
[2]) R. Bär, l. c., S. 394, 395.
[3]) R. Bär, l. c., S. 398.
[4]) Vgl. Derieux, l. c., S. 205, Versuchsanordnung.

Öffnung noch nicht erreicht gewesen wäre, als bereits die Messung begonnen wurde, und demgemäß im Kondensator eine restliche Strömung nach oben verblieben wäre, sich diese angenommene Strömung darin äußern, daß die beobachteten Werte von v_f als mehr oder weniger zu klein gefunden werden müßten. Das scheint nach den angeführten Resultaten tatsächlich der Fall gewesen zu sein. Da eine annähernd konstante im Kondensator verbliebene Strömung nach oben auf den Wert von $v_f + v_s$ keinen Einfluß haben könnte, wurden versuchsweise die $v_f + v_s$-Werte[1]) als Funktionen der zugehörigen mittleren freien Weglängen graphisch aufgetragen. Es zeigte sich nun in der Tat, daß alle Geraden, die durch zusammengehörige Punkte gelegt wurden, einheitlich nach aufwärts gerichtet waren, wenn auch Durchkreuzungen der Kurven übrigblieben. Der Grund hierfür konnte infolge ungenügender Angaben in den Messungsprotokollen nicht ermittelt werden (ausführliche Angaben nur für Pk Nr. 59 und 60)[2]).

Als Kriterium für Strömungsfreiheit und überhaupt für Ungestörtheit der Messung kann aber die Konstanz der Schwebespannung[3]), die aus den Beobachtungsdaten für die verschiedenen Drucke gesondert berechnet werden kann $\left[\text{nach der Formel}\left(\mathfrak{E}^* = \frac{v_f}{v_f + v_s}\mathfrak{E}\right)\right]$, benutzt werden. Auf diese Bedingung hin wurden nun die zwei allein ausführlich protokollierten Messungen der Pk Nr. 59 und 60 untersucht. Es ergab sich:

	Pk Nr. 59			Pk Nr. 60			
Druck mm Hg .	750,9	348,1	196,3	751,0	430,7	299,5	180,0
$\mathfrak{E}^*$ [4])	3,346	3,128	3,016	4,702	4,731	4,721	4,672

Für Pk Nr. 59 resultiert also eine maximale Schwankung von 10 Proz., für Pk Nr. 60 eine solche von nur 1 Proz. Berechnet man nach den gebräuchlichen Formeln für den mittleren Fehler eines Mittelwertes

[1]) Errechnet aus den in den Messungsprotokollen angegebenen Radien der Pk mit Hilfe der Beziehung $\frac{4}{3}a^3\pi(\sigma - \varrho)g = e\mathfrak{E}^*$.

[2]) Es könnte vielleicht die nach Angabe des Herrn Derieux bei Unterdruck größer sein sollende Verdampfung eine Rolle spielen.

[3]) R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 182, 1922. Unter Schwebespannung $\mathfrak{E}^*$ versteht man bekanntlich jene Spannung, bei der der Pk gerade schwebt. Die angegebene Formel folgt aus $e\mathfrak{E}^* = mg$ unter Verwendung von $mg = \frac{v_f}{B}$ und $e\mathfrak{E} - mg = \frac{v_s}{B}$ ($\mathfrak{E}$ = Feldstärke im Kondensator)

[4]) Für die von Derieux als vierfach angenommene Ladungsstufe.

den Fehler der Schwebespannungen bei den verschiedenen Drucken, so findet man einen größtmöglichen Fehler von rund 1 Proz. Während somit die Schwebespannung des Pk Nr. 60 innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist und die Ungestörtheit der Messung verbürgt, liegen die Variationen der Schwebespannung bei Pk Nr. 59 außerhalb der Fehlergrenzen, was auf eine Störung der Messung hinweist (Strömung im Kondensator, Inkonstanz der Teilchenmasse durch etwaige Verdampfung usw.). Nachdem so ein Urteil über die Zuverlässigkeit der Messungen erlangt war, wurde zur Größenbestimmung der Pk übergegangen.

Trägt man nun für die Pk Nr. 59 und 60 die Fallgeschwindigkeiten als Ordinaten zur jeweiligen mittleren freien Weglänge als Abszisse auf, so zeigt sich, daß der vom Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetz geforderte lineare Zusammenhang zwischen v_f und l vorhanden ist. Es wurden daher nach der Methode der kleinsten Quadrate die zu jeder Geraden gehörigen α und β berechnet[1]). Nach der Gleichung $e\mathfrak{E} - mg = 6\pi\mu a v_s \left(1 + A\frac{l}{a}\right)^{-1}$ oder, wenn $\frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu}a^2\frac{\mathfrak{E}-\mathfrak{E}^*}{\mathfrak{E}^*} = \alpha'$ und $\frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu}aA\frac{\mathfrak{E}-\mathfrak{E}^*}{\mathfrak{E}^*} = \beta'$ gesetzt wird, $\alpha' + \beta' l = v_s$, muß auch zwischen v_s und l ein linearer Zusammenhang vorhanden sein. α' und β' wurden in gleicher Weise wie α und β berechnet. Da aber immerhin eine kleine restliche Strömung im Kondensator verbleiben könnte und außerdem ein Ausgleich der v_s-Werte exakte Konstanz von $\mathfrak{E}$ voraussetzt, was nach den Angaben der Messungsprotokolle nicht der Fall war, wurden, um diese Fehlerquellen zu eliminieren, auch aus den $\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$-Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate die entsprechenden α'' und β'' berechnet[2]). Denn nach der Formel $e\mathfrak{E} = 6\pi\mu a\left(1 + A\frac{l}{a}\right)^{-1}(v_f + v_s)$

---

[1]) Da sich der mittlere Beobachtungsfehler nach der Formel $\pm\sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \cdots}{n-m}}$ zu $0{,}12 \cdot 10^{-3}$, der Fehler der Fallgeschwindigkeit nach den gewöhnlichen Formeln für den mittleren Fehler eines Mittelwertes durchschnittlich zu $0{,}10 \cdot 10^{-3}$ ergibt, ist der lineare Ausgleich gestattet (Zahlen für Pk Nr. 60). In Übereinstimmung damit ergibt der Ausgleich durch eine Parabel bereits eine nach unten konkave Kurve.

[2]) Nach der bereits angegebenen Formel ergibt sich der mittlere Beobachtungsfehler zu $0{,}05 \cdot 10^{-3}$. Da aber $\delta\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$ zu $0{,}025 \cdot 10^{-3}$ berechnet wurde, wurde sicherheitshalber noch der Ausgleich durch eine Parabel durchgeführt, was für den Radius $a = 5{,}212 \cdot 10^{-5}$ cm ergab, ein Wert, der um 0,3 Proz. von dem aus den Fallgeschwindigkeiten folgenden abweicht.

oder $\alpha'' + \beta'' l = \frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$ $\left(\alpha'' = \frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu} a^2 \mathfrak{E}^*,\ \beta'' = \frac{2}{9}\frac{(\sigma-\varrho)g}{\mu} a A \mathfrak{E}^*\right)$ muß auch hier ein linearer Zusammenhang vorhanden sein. Außerdem gilt $\frac{\beta''}{\alpha''} = \frac{\beta'}{\alpha'} = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{A}{a} = c$. Es ergab sich:

	v_f	v_s	$\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$
	Probekörper Nr. 59.		
$\beta/\alpha \cdot 10^{-3}$. .	147,3	239,6	220,4
$a \cdot 10^5$ . . .	4,794	4,481	4,671 ± 1 Proz.
$e \cdot 10^{10}$ [1]) . .	4,588	3,962	4,243 ± 3 Proz.
A	0,706	1,074	1,029
a_{Derieux} . .	—	—	4,815 ± 0,3 Proz.
A_{Derieux} . .	—	—	0,832
	Probekörper Nr. 60.		
$\beta/\alpha \cdot 10^{-3}$. .	165,1	167,9	171,2
$a \cdot 10^5$ . . .	5,196 ± 0,5 Proz.	5,184	5,169
$e \cdot 10^{10}$ [1]) . .	4,156 ± 1,5 Proz.	4,124	4,091
A	0,858	0,871	0,885
a_{Derieux} . .	5,445 ± 0,3 Proz.	—	—
A_{Derieux} . .	0,803	—	—

Die Nichtübereinstimmung der bei Pk Nr. 59 sich ergebenden β/α-Werte weist neuerlich auf eine Störung der Messungen hin, was schon aus der Inkonstanz der Schwebespannung erschlossen werden konnte. Trotzdem dürfte der aus den $\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$-Werten folgende Radius kaum um mehr als 1 Proz. fehlerhaft sein [2]). Dagegen liegen die Variationen der β/α-Werte bei Pk Nr. 60, wie die Fehlerschätzung zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen und der Fehler des Radius, der aus dem v_f-Ausgleich folgt, kann 0,5 Proz. nicht übersteigen.

Man findet also gegenüber den von Derieux angegebenen [nach Millikan aus $mg = e\mathfrak{E}^*$ ($e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ ESE.) berechneten] Radien

[1]) Es sei bemerkt, daß an diesen größeren Pk die wirklich gemessenen Werte die nachfolgenden sind: Pk Nr. 59: 8,471, 12,717, 16,970 . 10^{-10}; Pk Nr. 60: 12,310, 16,624, 20,795, 25,110 . 10^{-10} ESE. Die Multipla des Elektronenwertes wären aber: 9,548, 14,332, 19,096, 23,870, 28,644 . 10^{-10} ESE.

[2]) Unter der Annahme, daß im wesentlichen eine Strömung die Störung der Messungen verursachte.

Abweichungen um mehr als 4 Proz. und demgemäß Abweichungen von dem Elektronenwerte und dessen Vielfachen um 14 Proz.[1]). Dieses Resultat erscheint nun keineswegs verwunderlich. Denn einerseits mußte Ishida[2]) angeben, daß selbst bei seinen Versuchen mit Ölteilchen „were a few cases that had to be discarded, the results being for some unexplained reasons 10 to 50 per cent out", andererseits fand Silvey[3]) bei Quecksilbertröpfchen „As a rule, however, the more slowly falling particles indicating no evaporation, gave values for the ultimate charge much lower than if they had been pure mercury droplets with the same speed under gravity, although the change in charge was an exact multiple of the charge originally on the droplet".

Aber auch die von Millikan auf Grund der Derieuxschen Messungen für Quecksilbertröpfchen in Luft angegebene Konstante des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes $A = 0{,}708$ (nach der bekannten Millikanschen Methode auf graphischem Wege mit Hilfe der „$e_1^{2/3} - \frac{1}{pa}$"-Kurve gewonnen) ist mit den gewonnenen Ergebnissen unverträglich, wie schon aus der Tabelle ersichtlich[4]). Auch würde dieser Wert zu unmöglichen Folgerungen in bezug auf die Dichte der Pk führen. Denn man könnte aus $a = A\frac{\alpha''}{\beta''}$ den Radius und dann aus $\sigma = \frac{9}{2}\frac{\mu}{g}\frac{\beta''\mathfrak{E}^*}{aA} + \varrho$ die Dichte der Pk rechnen. Dies ergibt die folgenden unmöglichen Werte: für Pk Nr. 59 $\sigma = 28{,}66$ und für Pk Nr. 60 $\sigma = 21{,}18$ ($\sigma_{Hg} = 13{,}56$). Um den mit den vorliegenden Messungen verträglichen A-Wert zu ermitteln, wurde, da aus $\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}} = \alpha'' + \beta'' l$ $\frac{v_f + v_s}{\alpha''\mathfrak{E}} \overset{\cdot}{=} 1 + A\frac{l}{a}$ folgt, $\frac{v_f + v_s}{\alpha''\mathfrak{E}}$ als Funktion von l/a aufgetragen und graphisch durch eine Kurve approximiert[5]). In der folgenden Fig. 1 bedeutet II die aus dem Werte $A = 0{,}708$ resultierende Gerade, während I die aus dem von Millikan für Öl-Luft angegebenen Widerstandsgesetz sich ergebende Kurve darstellt, die die Beobachtungen schön

[1]) Davon liegen mindestens 10 Proz. außerhalb der Fehlergrenzen.

[2]) Y. Ishida, Phys. Rev. **21**, 561 (Zeile 9 v. u.), 1923.

[3]) O. W. Silvey, Phys. Rev. **7**, 102 (Zeile 15 bis 19), 1916.

[4]) Auch die Ergebnisse Silveys (l. c.) für Quecksilber-Luft: $A = 0{,}886$ und 1,03 sind mit dem Werte 0,708 diskrepant.

[5]) Diese rohe Mittelung wurde nur vorgenommen, um die Resultate mit dem Fallgesetz Öl-Luft vergleichen zu können.

ausgleicht, ein keineswegs erstaunliches Ergebnis, da doch eben Millikan in dem von Knudsen-Weber[1]) experimentell ermittelten Fallgesetz immer nur die Zahlenkoeffizienten zu modifizieren brauchte, um seine Ölmessungen damit in Einklang bringen zu können[2]).

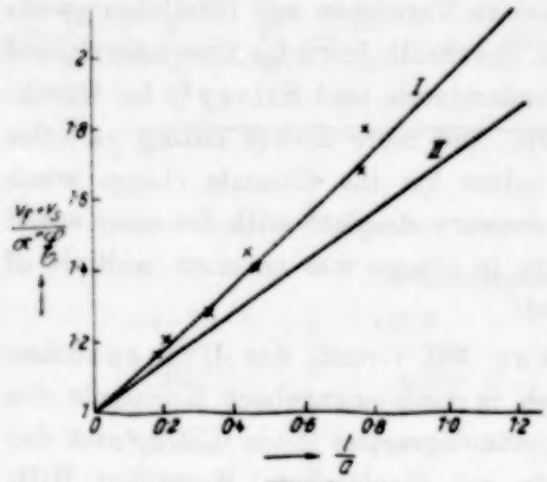


Fig. 1.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß die Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse darin liegt, daß gegen sie keine der üblichen Hypothesen, die gegen die Ehrenhaftsche Deutung seiner Versuche erhoben wurden, angeführt werden kann, wie Abweichungen von der Kugelgestalt (Quecksilberkügelchen), Dichteänderungen und Gasschichten (Teilchen von der Größe $5 \cdot 10^{-5}$ cm, außerdem folgten ja aus $\sigma = 13{,}56$ sehr plausible A-Werte, dagegen aus $A = 0{,}708$ unmögliche Dichten), Ungültigkeit des Widerstandsgesetzes (Linearität zwischen v_f und l vorhanden), Verdampfung der Pk (Konstanz der Schwebespannung) usw.

Die Zusammenfassung befindet sich an der Spitze der Arbeit.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität, Pfingsten 1924.

---

[1]) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 982, 1911.
[2]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **1**, 218, 1913; **22**, 1, 1923.

Über Quantenmechanik.

Von **M. Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 13. Juni 1924.)

Die Arbeit enthält einen Versuch, den ersten Schritt zur Quantenmechanik der Kopplung aufzustellen, welcher von den wichtigsten Eigenschaften der Atome (Stabilität, Resonanz für die Sprungfrequenzen, Korrespondenzprinzip) Rechenschaft gibt und in natürlicher Weise aus den klassischen Gesetzen entsteht. Diese Theorie enthält die Dispersionsformel von Kramers und zeigt eine enge Verwandtschaft zu Heisenbergs Formulierung der Regeln des anomalen Zeemaneffekts.

Einleitung. Das Versagen der Quantentheorie in allen Fällen, wo es sich um Bewegungen mehrerer Elektronen handelt (z. B. beim Helium), ist schon mehrfach darauf zurückgeführt worden, daß dabei auf jedes Elektron ein Wechselfeld wirkt, dessen Frequenz von derselben Größenordnung ist wie bei einer Lichtwelle. Da man nun weiß, daß die Atome auf Lichtwellen unter Umständen gänzlich „unmechanisch" reagieren (nämlich zu Quantensprüngen angeregt werden), so wird man auch nicht erwarten dürfen, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronen desselben Atoms nach den Gesetzen der klassischen Mechanik erfolgt; damit wird die Anwendung der durch Quantenregeln ergänzten klassischen Störungstheorie zur Berechnung der stationären Bahnen hinfällig. Solange man die Gesetze der Einwirkung des Lichtes auf Atome, also den Zusammenhang der Dispersion mit dem Atombau und den Quantensprüngen, nicht kennt, wird man erst recht über die Gesetze der Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronen eines Atoms im Dunkeln sein.

In neuerer Zeit ist nun aber gerade auf diesem Gebiete des Zusammenhanges von Strahlung und Atombau ein wesentlicher Fortschritt durch Bohr, Kramers und Slater[1]) erzielt worden. Dieser besteht meiner Meinung nach vor allem darin, daß die klassische Optik wieder in hohem Maße zu ihrem Rechte kommt. Die Fruchtbarkeit dieser Ideen hat sich auch darin gezeigt, daß es Kramers[2]) gelungen ist, eine Dispersionsformel aufzustellen und zu begründen, die allen Anforderungen der Quantentheorie, vor allem dem Korrespondenzprinzip, genügt.

Bei dieser Sachlage kann man daran denken, ob es nicht möglich ist, die von Kramers so erfolgreich auf die Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Leuchtelektron angewandten Überlegungen sinngemäß auf

---

[1]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.
[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, Nr. 2845, 10. Mai 1924.

die Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronen des Atoms zu übertragen. Die nähere Betrachtung der Kramersschen Dispersionsformel führt dazu, die Möglichkeit der von ihm angewandten Quantisierung in einer allgemeinen Eigenschaft gestörter mechanischer Systeme zu suchen. Die vorliegende Arbeit ist ein Versuch, diesen Gedanken durchzuführen[1]).

Wir werden nämlich die klassischen Gesetze für die Störung eines mechanischen Systems, die durch Hinzufügung innerer Kopplungen oder äußerer Felder bewirkt wird, auf ein und dieselbe bestimmte Form bringen, die den formalen Übergang von der klassischen Mechanik zu einer „Quantenmechanik" sehr nahe legt. Dabei werden die Quantenregeln an sich im wesentlichen ungeändert beibehalten; als Vielfache des Wirkungsquantums h erscheinen nämlich die Wirkungsintegrale des (als separierbar und nicht-entartet angenommenen) ungestörten Systems[2]). Dagegen erfährt die Mechanik selber eine Abänderung, und zwar in dem schon durch die Bohrsche Frequenzbedingung angezeigten Sinne eines Überganges von Differential- zu Differenzengleichungen. In dem einfachen Falle nicht-entarteter Systeme scheint dabei Willkür fast ausgeschlossen zu sein.

Die Vereinigung dieser neuen „Quantenmechanik" mit den alten Quantenregeln führt nun zu Gesetzen für die Wechselwirkung, die zuerst darauf geprüft werden müssen, ob sie die Kramerssche Dispersionsformel in sich enthalten. Das ist tatsächlich der Fall, und damit ist eine Grundlage für andere Untersuchungen gewonnen.

Hierbei wird man zuerst an die Theorie des anomalen Zeemaneffekts denken, die Heisenberg in eine Form gebracht hat, deren Verwandtschaft mit unseren Ansätzen in die Augen springt. Man darf aber natürlich nicht erwarten, daß Heisenbergs Quantenvorschriften durch den hier behandelten ersten Schritt zu einer Quantenmechanik gekoppelter Systeme mit umfaßt werden, denn für die Multipletts und Zeemaneffekte sind verwickelte Entartungen charakteristisch. Daher ist man vorläufig gezwungen, ein quasiklassisches Ersatzmodell den Multiplettformeln zugrunde zu legen; die formale Analogie dieser Formeln mit den hier für die einfachsten Fälle aufzustellenden Regeln der Quantenmechanik

---

[1]) Ein günstiger Zufall hat gefügt, daß ich den Inhalt dieser Arbeit mit Herrn Niels Bohr durchsprechen konnte, was zur Klärung der Begriffe wesentlich beigetragen hat. Ferner bin ich Herrn W. Heisenberg für zahlreiche Ratschläge und Hilfe bei den Rechnungen zu großem Danke verpflichtet.

[2]) Für das gestörte System mit seinen verwickelten, im allgemeinen gar nicht mehrfach-periodischen Lösungen brauchen Wirkungsintegrale nicht definiert zu werden.

zeigt deutlich, daß diese Regeln das Wesen der Kopplungsvorgänge treffen.

Unser Versuch einer Quantenmechanik der Kopplung scheint viele Züge an sich zu tragen, die man für eine Darstellung der Atomeigenschaften braucht: Stabilität, Resonanz für die Sprungfrequenzen, Erfüllung des Korrespondenzprinzips usw. Ob er sich tatsächlich bewähren wird, kann erst die quantitative Durchrechnung einfacher Systeme zeigen. Hierbei werden noch beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden sein, die von den verschiedenen Möglichkeiten der Entartung herrühren.

§ 1. Klassische Störungstheorie für Systeme, die äußeren Kräften unterworfen sind. Wir betrachten ein mechanisches System, dessen Bewegungsgleichungen durch Separation der Variabeln gelöst werden können; w_k^0, J_k^0 ($k = 1, 2 \ldots f$) seien die zugehörigen Winkel- und Wirkungsvariablen und

$$H_0(w_1^0, w_2^0, \ldots w_f^0, J_1^0, \ldots J_f^0) \tag{1}$$

die Hamiltonsche Funktion. Wir setzen zunächst voraus, daß keine (eigentliche) Entartung vorliegt, d. h. daß die Frequenzen

$$\nu_k = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0} \tag{2}$$

sämtlich von Null verschieden sind.

Wir betrachten nun die Wirkung einer Störung, die sowohl in inneren (vorher vernachlässigten) Kopplungen, als auch in einer periodischen äußeren Einwirkung bestehen kann.

Im ersteren Falle möge sich die Störungsfunktion in eine Fouriersche Reihe der Form

$$\sum_{\tau_1 \ldots \tau_f} C_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (w_1^0 \tau_1 + \cdots w_f^0 \tau_f)} \tag{3}$$

entwickeln lassen; die äußere Einwirkung habe die Frequenz ν_0 und werde durch die Fouriersche Reihe

$$\sum_{\tau_0} C_{\tau_0} e^{2\pi i w_0^0 \tau_0} \tag{4}$$

dargestellt, wo

$$w_0^0 = \nu_0 t \tag{5}$$

gesetzt ist. Dabei nehmen wir an, daß die C_{τ_0} selbst wieder periodische Funktionen der $w_1^0, \ldots w_f^0$ sind, die Entwicklungen der Form (3) gestatten. Wir setzen ferner voraus, daß ν_0 mit keiner der Eigenfrequenzen

$\nu_1, \ldots \nu_f$ des Systems kommensurabel sei, d. h. daß für jedes System ganzer Zahlen $\tau_0, \tau_1, \ldots \tau_f$ die Größe

$$(\tau\nu) = \tau_0\nu_0 + \tau_1\nu_1 + \cdots + \tau_f\nu_f \neq 0 \tag{5a}$$

sei.

Die allgemeine Hamiltonsche Funktion, die wir betrachten, hat somit die Form

$$H = H_0 + \lambda H_1, \tag{6}$$

wo

$$H_1 = \sum_{\tau_0, \tau_1, \ldots \tau_f} C_{\tau_0, \tau_1, \ldots \tau_f} e^{2\pi i (w_0^0 \tau_0 + w_1^0 \tau_1 + \cdots w_f^0 \tau_f)} \tag{7}$$

ist; hierfür schreiben wir kurz

$$H_1 = \sum_{\tau} C_\tau e^{2\pi i (w^0 \tau)} \quad (\tau = \tau_0, \tau_1, \ldots \tau_f). \tag{7a}$$

Dabei sind die $C_\tau = C_{\tau_0 \ldots \tau_f}$ Funktionen der $J_1, \ldots J_f$. Damit H_1 reell ist, müssen sie den Bedingungen

$$C_{-\tau_0 \cdots -\tau_f} = \tilde{C}_{\tau_0 \cdots \tau_f} \text{ oder kurz } C_{-\tau} = \tilde{C}_\tau \tag{7b}$$

genügen, wo das Zeichen $\sim$ die konjugiert komplexe Größe bedeutet.

Der Fall des fehlenden äußeren Feldes geht aus dem allgemeinen Ansatz für $\nu_0 = 0$ hervor; man hat dann einfach überall den (unteren) Index 0 wegzulassen.

Die Funktion H enthält wegen (5) die Zeit explizite. Gleichwohl gelten bekanntlich die kanonischen Gleichungen

$$\dot{w}_k^0 = \frac{\partial H}{\partial J_k^0}, \quad \dot{J}_k^0 = -\frac{\partial H}{\partial w_k^0}. \tag{8}$$

Um diese zu lösen, suchen wir neue Variable w_k, J_k $(k = 1, \ldots f)$ durch eine mit der Erzeugenden $S(w_0^0, w_1^0, \ldots w_f^0, J_1, \ldots J_f)$ gebildete kanonische Substitution

$$J_k^0 = \frac{\partial S}{\partial w_k^0}, \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}, \quad H + \frac{\partial S}{\partial t} = W \quad (k = 1, \ldots f) \tag{9}$$

so einzuführen, daß W nur von den J_k abhängig wird[1]); dann folgt aus den transformierten Bewegungsgleichungen

$$\dot{w}_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}, \quad \dot{J}_k = -\frac{\partial W}{\partial w_k} = 0, \tag{10}$$

daß die J_k konstant und die w_k lineare Funktionen der Zeit sind.

[1]) Da H von t explizite abhängt, so muß man bekanntlich auch S als von t (d. h. von w_0^0) abhängig ansetzen und statt H eine neue Hamiltonsche Funktion W einführen.

W bedeutet außer für $\nu_0 = 0$ jedenfalls nicht die Energie des Systems, da diese im Falle zeitlich wechselnder äußerer Kräfte nicht konstant sein kann; wir werden sehen, daß es die mittlere Energie des Systems im äußeren Felde (einschließlich der Wechselwirkungsenergie mit diesem Felde) ist.

Wir setzen S als Potenzreihe der Form

$$S = \sum_{k=1}^{f} w_k^0 J_k + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots \tag{11}$$

an und führen dies in die Gleichung

$$H + \nu_0 \frac{\partial S}{\partial w_0^0} = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \cdots \tag{12}$$

ein, in der W_0 (die Energiekonstante des ungestörten Systems), W_1, W_2, ... Funktionen der J_k allein sein sollen. Dann bekommt man die Näherungsgleichungen

$$\sum_{k=0}^{f} \nu_k \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1 = W_1, \tag{13a}$$

$$\sum_{k=0}^{f} \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{f} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_l^0} + \sum_{k=1}^{f} \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} = W_2, \tag{13b}$$

. . . . . .

Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt in der bekannten Weise. Zunächst mittelt man (13a) über alle w_k^0 ($k = 0, 1, \ldots f$) und erhält

$$\overline{H_1} = C_{0,0,\ldots 0} = C_0 = W_1. \tag{14}$$

Sodann läßt sich (13a) integrieren und liefert

$$S_1 = -\frac{1}{2\pi i} \sum_{\tau}{}' \frac{C_\tau}{(\nu\tau)} e^{2\pi i (w\tau)}, \tag{15}$$

wo der Akzent am Summenzeichen bedeutet, daß das Glied $\tau_0 = 0$, $\tau_1 = 0, \cdots \tau_f = 0$ wegzulassen ist. Nunmehr schreibt sich (13b) so:

$$\sum_k \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial \nu_l}{\partial J_k} \sum_{\tau}{}' \sum_{\tau'}{}' \frac{\tau_k \tau_l' C_\tau C_{\tau'}}{(\nu\tau)(\nu\tau')} e^{2\pi i (w^0, \tau + \tau')}$$
$$+ \sum_k \sum_{\tau}{}' \sum_{\tau'}{}' \frac{\partial C_\tau}{\partial J_k} \frac{\tau_k' C_{\tau'}}{(\nu\tau')} e^{2\pi i (w^0, \tau + \tau')} = W_2.$$

Durch Mittelbildung folgt hieraus:

$$\frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial \nu_l}{\partial J_k} \sum_{\tau}{}' \tau_k \tau_l \frac{C_\tau C_{-\tau}}{(\nu\tau)^2} - \sum_k \sum_{\tau}{}' \frac{\partial C_\tau}{\partial J_k} \frac{\tau_k C_{-\tau}}{(\nu\tau)} = W_2.$$

Hierfür kann man

$$W_2 = -\frac{1}{2}\sum_\tau{}' \sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{|C_\tau|^2}{(\nu\tau)}\right) \tag{16}$$

schreiben, oder wegen (5a):

$$W_2 = -\sum_{(\nu\tau)>0}\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{|C_\tau|^2}{(\nu\tau)}\right). \tag{16a}$$

Wir wollen uns mit dieser Annäherung begnügen.

Die Formeln (14) und (16) stellen den Einfluß der inneren Kopplungen und der äußeren Kräfte dar. Sind nur erstere vorhanden, so hat man, wie schon gesagt, einfach $\nu_0 = 0$ zu setzen und kommt damit auf bekannte Formeln der Störungstheorie zurück. Für uns ist wesentlich, daß diese Formeln unverändert [bis auf das Hinzutreten des Gliedes $\tau_0\nu_0$ in $(\nu\tau)$] bestehen bleiben, wenn ein periodisches äußeres Feld wirkt.

§ 2. Klassische Dispersionstheorie. Als Beispiel hierfür betrachten wir den Einfluß einer monochromatischen, linear polarisierten Lichtwelle auf das ungestörte System. Der elektrische Vektor schwinge parallel der x-Achse:

$$\mathfrak{E}_x = E\cos 2\pi\nu_0 t = E\frac{1}{2}\,(e^{2\pi i w_0^0} + e^{-2\pi i w_0^0}). \tag{17}$$

Die am System geleistete Arbeit ist $\mathfrak{p}^0\mathfrak{E} = \mathfrak{p}_x^0\mathfrak{E}_x$, wo $\mathfrak{p}^0$ das elektrische Moment des (ungestörten) Systems ist. Für $\mathfrak{p}_x^0$ hat man eine Entwicklung der Form

$$\mathfrak{p}_x^0 = \sum_\tau A_\tau e^{2\pi i(w^0\tau)}, \qquad (\tau = \tau_1, \tau_2, \ldots \tau_f), \tag{18}$$

wobei

$$A_{-\tau} = \bar{A}_\tau \tag{18a}$$

sein muß. Daher lautet die Störungsfunktion

$$H_1 = \mathfrak{p}_x^0\mathfrak{E}_x = \frac{1}{2}E\sum_\tau (A_\tau e^{2\pi i[(w\tau)+w_0]} + A_{-\tau}e^{-2\pi i[(w\tau)-w_0]}) \tag{19}$$

$$(\tau = \tau_1 \ldots \tau_f).$$

Sie fällt unter die Form (7a) mit $(\lambda = 1)$

$$\left.\begin{aligned} C_{1,\tau_1,\ldots\tau_f} &= \frac{E}{2}A_{\tau_1\ldots\tau_f} = \frac{E}{2}A_\tau \\ C_{-1,-\tau_1,\ldots\tau_f} &= \frac{E}{2}A_{-\tau_1\ldots-\tau_f} = \frac{E}{2}A_{-\tau}, \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

während C_τ für $\tau_0 \neq \pm 1$ verschwindet.

Nach (14) und (16) wird nun

$$\left.\begin{aligned} W_1 &= 0, \\ W_2 &= -\frac{E^2}{4}\frac{1}{2}\sum_\tau\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{|A_\tau|^2}{(\nu\tau)+\nu_0}+\frac{|A_{-\tau}|^2}{(\nu\tau)-\nu_0}\right). \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Für den zweiten Ausdruck kann man auch schreiben

$$W_2 = -\frac{E^2}{4}\sum_{(\nu\tau)>0}\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{2|A_\tau|^2(\nu\tau)}{(\nu\tau^2-\nu_0^2}\right)\ (\tau=\tau_1\dots\tau_f). \quad (21)$$

Um den Einfluß des Lichtfeldes auf die Bewegungen des Systems zu übersehen, wollen wir seine Wirkung auf das elektrische Moment berechnen.

Setzt man in (18) gemäß (9)

$$w_k^0 = w_k - \lambda\frac{\partial S_1}{\partial J_k},\ J_k^0 = J_k + \lambda\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0},$$

so wird

$$\mathfrak{p}_x = \mathfrak{p}_x^0 + \lambda\,\mathfrak{p}_x^{(1)}, \quad (22)$$

wo

$$\mathfrak{p}_x^{(1)} = \sum_k\left(\frac{\partial\mathfrak{p}_x^0}{\partial J_k^0}\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}-\frac{\partial\mathfrak{p}_x^0}{\partial w_k^0}\frac{\partial S_1}{\partial J_k}\right). \quad (22\,a)$$

Nun folgt aus (15) und (19a)

$$S_1 = -\frac{E}{2}\cdot\frac{1}{2\pi i}\sum_\tau\left(\frac{A_\tau}{(\nu\tau)+\nu_0}e^{2\pi i[(w^0\tau)+w_0^0]}-\frac{A_{-\tau}}{(\nu\tau)-\nu_0}e^{-2\pi i[(w^0\tau)+w_0^0]}\right). \quad (23)$$

Setzt man (18) und (23) in (22a) ein, so ergibt sich nach leichter Rechnung für die mit $\cos 2\pi\nu_0 t$ proportionalen Glieder von $\mathfrak{p}_x^{(1)}$:

$$\mathfrak{p}_x^{(1)} = -E\cos(2\pi\nu_0 t)\sum_k\sum_{(\nu\tau)>0}\tau_k\frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{2|A_\tau|^2(\nu\tau)}{(\nu\tau)^2-\nu_0^2}\right)+\cdots \quad (24)$$

Demnach wird der Mittelwert

$$\tfrac{1}{2}\overline{\mathfrak{p}_x^{(1)}\mathfrak{E}_x} = W_2. \quad (25)$$

Hieraus erkennt man den Zusammenhang zwischen W_2 und der mittleren Energie des Systems im Lichtfelde. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in Formel (25) erfordert eine Erläuterung. Hierzu betrachten wir als einfachstes Modell eines polarisierbaren Systems einen Resonator mit der quasielastischen Energie $\frac{1}{2}ax^2$, an dem ein elektrisches Feld E angreift; die Gesamtenergie im Felde ist

$$W = \frac{a}{2}x^2 + Ex.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$x_0 = -\frac{E}{a},$$

also die Energie im Gleichgewicht

$$W_0 = -\frac{1}{2a}E^2 = \tfrac{1}{2}x_0 E.$$

Man sieht ohne weiteres, daß der Faktor $\frac{1}{2}$ in (25) ganz ebenso wie hier auf der Kompensation eines Teiles der Arbeit des äußeren Feldes durch die Erzeugung einer Verzerrung beruht.

Die Formeln (21) bzw. (24) haben, was die Abhängigkeit von der Lichtfrequenz ν_0 betrifft, die typische Gestalt von Resonanzformeln, wie sie stets in der klassischen Dispersionstheorie auftreten; und zwar sind die Resonanzstellen die Eigenfrequenzen und ihre sämtlichen Oberschwingungen [1]).

§ 3. Übergang zur Quantentheorie. Es handelt sich jetzt darum, von den klassischen Formeln den Übergang zur Quantentheorie zu vollziehen.

Hierbei kann man mit Vorteil die anschaulichen Vorstellungen über die Zuordnung der Frequenzen zu den Quantensprüngen benutzen, die Bohr, Kramers und Slater in der zitierten Arbeit eingeführt haben; von den entscheidenden und noch umstrittenen Begriffsbildungen dieser Theorie, wie der statistischen Auffassung der Energie- und Impulsübertragung, ist aber unser Gedankengang unabhängig.

Nach Bohr ist jeder stationäre Zustand Träger einer Reihe „virtueller" Resonatoren, deren Frequenzen den Übergängen zu anderen stationären Zuständen gemäß der Frequenzbedingung

$$h\nu = |W_1 - W_2|$$

entsprechen. Faßt man die von einem bestimmten stationären Zustande

$$n_1, n_2, \ldots n_l \ldots n_f$$

ausgehenden Quantensprünge ins Auge, so zerfallen diese in zwei Arten, je nachdem das Endniveau der Energie tiefer oder höher ist. Erstere, in endlicher Zahl, sind mit Emission von Licht verbunden; ihnen entsprechen ebenso viele „Emissionsresonatoren" des Zustandes n_l mit den Frequenzen

$$\nu(n, n') = \frac{1}{h}[W(n) - W(n')].$$

[1]) In etwas anderer Weise als hier hat P. Epstein (ZS. f. Phys. **9**, 92, 1922) die Dispersionstheorie mit Hilfe der Störungsrechnung behandelt.

Die zweite Klasse von Sprüngen, im allgemeinen in unendlicher Zahl, tritt bei Lichtabsorption ein; ihnen entsprechen die „Absorptionsresonatoren" des Zustandes n_l mit den Frequenzen

$$\nu(n', n) = \frac{1}{h}[W(n') - W(n)].$$

Jedem „virtuellen Resonator" (Übergang) „korrespondiert" eine Oberschwingung des stationären Zustandes n_l, die für das mechanische Ersatzmodell nach den klassischen Gesetzen zu berechnen ist. Ihre Frequenz ist $(\nu\tau)$, wo $\tau_l = |n_l - n_l'|$ ist und die ν_l von den Quantenzahlen n_l des betrachteten stationären Zustandes abhängen.

Zwischen der klassischen Frequenz $(\nu\tau)$ und der quantentheoretischen Absorptionsfrequenz $\nu(n', n)$ besteht folgender quantitativer Zusammenhang. Man denke sich den Übergang $n_k \longrightarrow n_{k'} = n_k + \tau_k$ „geradlinig" ausgeführt; d. h. man setze für die Wirkungsintegrale

$$J_k = h(n_k + \mu\tau_k), \quad 0 \leqq \mu \leqq 1. \tag{26}$$

Dann wird einerseits

$$(\nu\tau) = \sum_k \nu_k\tau_k = \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\tau_k = \frac{1}{h}\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{dJ_k}{d\mu} = \frac{1}{h}\frac{dH_0}{d\mu}, \tag{27}$$

andererseits ist

$$\nu(n', n) = \frac{1}{h}[H_0(n + \tau) - H_0(n)], \tag{28}$$

also

$$\nu(n + \tau, n) = \int_0^1 (\nu\tau)\,d\mu. \tag{29}$$

Die wirkliche (quantentheoretische) Frequenz des Resonators ist der „geradlinige" Mittelwert der korrespondierenden (klassischen) Frequenz. Statt dessen kann man auch sagen, daß sich die Bildungsgesetze von $\nu(n + \tau, n)$ und $(\nu\tau)$ aus H_0 verhalten wie Differentialquotient zu Differenzenquotient.

Betrachtet man nun den Vorgang der Kopplung, der beim Ersatzmodell durch die Störungsfunktion λH_1 beschrieben wird, von diesem Standpunkt, der die virtuellen Resonatoren als das reale, primäre nimmt und in den klassischen Rechnungsmethoden nur Hilfsmittel zur rationellen Aufspürung der wahren Quantengesetze sieht, so kommt man zu folgender Auffassung:

Die Kopplung besteht in einer wechselseitigen Beeinflussung (Zustrahlung) der virtuellen Resonatoren. Um das Gesetz dieser Beeinflussung zu finden, betrachte man das korrespondierende Gesetz für die

Oberschwingungen der Bewegung des Modells. Hierzu muß man nach einer Darstellung der Störungsenergie suchen, bei der diese als Summe der Beiträge der Oberschwingungen erscheint.

Genau das leistet aber unsere Grundformel (16a). Überdies hat sie dieselbe Form wie die Frequenz $(\nu\tau)$, die nach (27) durch den Operator

$$\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} = \frac{1}{h}\frac{d}{d\mu}$$

gekennzeichnet ist. Man wird daher so gut wie zwangsläufig zu der Forderung geführt, überall, wo eine klassisch berechnete Größe die Form

$$\sum_\tau \{\tau_k \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} = \frac{1}{h}\frac{d\Phi}{d\mu}$$

hat, diese durch den geradlinigen Mittelwert $\{$ oder Differenzenquotienten

$$\int_0^1 \sum_\tau \tau_k \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} d\mu = \frac{1}{h}[\Phi(n+\tau) - \Phi(n)] \tag{30}$$

zu ersetzen.

In der Grundformel (16a) kommen aber außer Bildungen dieser Art noch die Größen $|C_\tau|^2 = C_\tau C_{-\tau}$ vor, die ein Maß für die Schwingungsenergien der Oberschwingungen des klassischen Ersatzmodells sind. Man muß natürlich auch diese durch „korrespondierende" Größen der virtuellen Resonatoren ersetzen. Dabei scheint es nicht sinnvoll zu sein, für die Fourierkoeffizienten C_τ selbst korrespondierende Größen zu suchen (ausgenommen C_0, welches gar keinem virtuellen Resonator entspricht und wohl ohne Änderung in die Quantenformeln zu übernehmen ist); quantentheoretische Bedeutung haben offenbar nur die quadratischen Bildungen $|C_\tau|^2 = C_\tau C_{-\tau}$. Wir wollen die ihnen korrespondierenden Größen $\Gamma(n, n')$ nennen. Da die $|C_\tau|^2$ bei Umkehrung des Vorzeichens von τ sich nicht ändern, werden die Γ symmetrisch anzunehmen sein:

$$\Gamma(n, n') = \Gamma(n', n). \tag{31}$$

Das Problem, die Γ zu bestimmen, ist nahe verwandt mit der Frage nach den Intensitätsverhältnissen der Spektrallinien und für die Weiterentwicklung der Quantentheorie von höchster Wichtigkeit. Handelt es sich um die Wirkung äußerer Felder, so lassen sich offenbar die Γ bestimmen, wenn die Bewegung im äußeren Felde bedingt periodischen Charakter besitzt und durch Separation der Variabeln berechnet werden kann; denn dann kann der Wert von $W_2^{(qu)}$ auch durch die gesicherte Theorie der bedingt periodischen Systeme gewonnen werden. Für den Fall wechselseitiger Kopplung zweier Systeme kann man die klassischen

C_τ-Werte des Gesamtsystems aus denen der einzelnen Systeme in äußeren Feldern ableiten; man darf annehmen, daß etwas Entsprechendes auch für die quantentheoretischen Γ-Werte gelten wird. Wir werden nunmehr die in (16a) vorkommende Größe

$$\frac{|C_\tau|^2}{(\nu\tau)} \quad \text{ersetzen durch} \quad \frac{\Gamma(n+\tau,\, n)}{\nu(n+\tau,\, n)} \tag{32}$$

und die darin vorkommende „geradlinige" Differentiation durch den Differenzenquotienten:

$$W_2^{(q\,u)} = -\sum_{\tau_k>0}\int_0^1 \sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{\Gamma}{\nu}\right) d\mu$$

$$= -\frac{1}{h}\sum_{\tau_k>0}\left(\frac{\Gamma(n+\tau,\, n)}{\nu(n+\tau,\, n)} - \frac{\Gamma(n,\, n-\tau)}{\nu(n,\, n-\tau)}\right). \tag{33}$$

Die Summation nach τ_k umfaßt dabei alle vom Zustande n_k aus möglichen Quantensprünge, nämlich im ersten Gliede die Absorptionssprünge, im zweiten Gliede die Emissionssprünge. Man hat also eine Zerlegung der Kopplung in die Wirkung der Emissions- und der Absorptionsresonatoren, die mit umgekehrten Vorzeichen eingehen.

Die wichtigsten Eigenschaften der Formel (33) sind die folgenden: Erstens geht sie für große n_k (groß im Verhältnis zu τ_k) in die entsprechende klassische Formel über, erfüllt also das Korrespondenzprinzip. Zweitens treten die quantentheoretischen Frequenzen $\nu(n,\, n')$ an Stelle der klassischen $(\nu\tau)$ im Nenner auf. Die letzteren haben bekanntlich die Eigenschaft, daß man beim Fortschreiten zu höheren Oberschwingungen immer wieder zu solchen $(\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_f)$ gelangt, für welche

$$(\nu\tau) = \nu_0\tau_0 + \cdots + \nu_f\tau_f$$

sehr klein wird; die diesen „kleinen Nennern" entsprechenden Glieder der Reihe liefern dann besonders große Beiträge (und sind daran schuld, daß die klassische Störungsreihe in überall dicht gelegenen Punkten des $J_1, \ldots J_f$-Raumes divergiert). Anschaulich kann man das so deuten, daß das System die äußerst dicht gehäuften Frequenzen aller Oberschwingungen zu Resonanzstellen hat. In der quantentheoretischen Formel treten an die Stelle der Oberschwingungen die Quantensprünge, deren Frequenzen ein ganz anderes Verteilungsgesetz haben: unter den möglichen Übergängen von einem stationären Zustande mit lauter endlichen n_k aus gibt es einen kleinsten (quantentheoretischer) Frequenz. Daher bietet die Konvergenz der quantentheoretischen Reihen (33) kein so schwieriges Problem, wie die der entsprechenden klassischen Reihen.

Wir wollen noch eine Bemerkung über die Störungsenergie erster Ordnung (14)

$$\overline{H_1} = W_1 = C_0$$

hinzufügen. Diese tritt nur bei Störungen durch äußere Felder auf, nicht bei inneren Kopplungen. Man darf wohl annehmen, daß mit C_0 kein weiterer Quantisierungsprozeß vorzunehmen ist; jedenfalls hat sich dieses Verfahren bisher in allen Fällen bewährt.

§ 4. Die Dispersionstheorie von Kramers. Die Dispersionsformel, die Kramers jüngst in der Nature (l. c.) veröffentlicht hat, ergibt sich nun aus Formel (24) des § 2 durch denselben Prozeß der Quantisierung, den wir soeben an der Störungsenergie erläutert haben. Man bekommt für das von der Lichtwelle in den Resonatoren des stationären Zustandes n_k erzeugte elektische Moment

$$\mathfrak{p}_x^{(1)} = E\cos(2\pi\nu_0 t)\frac{1}{h}\sum\left|\frac{2\,\Gamma_a\nu_a}{\nu_a^2-\nu_0^2} - \frac{2\,\Gamma_e\nu_e}{\nu_e^2-\nu_0^2}\right|, \tag{34}$$

wo der Kürze halber

$$\left.\begin{aligned} \nu_a &= \nu(n+\tau,\ n), & \nu_e &= \nu(n,\ n-\tau),\\ \Gamma_a &= \Gamma(n+\tau,\ n), & \Gamma_e &= \Gamma(n,\ n-\tau) \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

gesetzt und die Summe über alle Absorptionsresonatoren (a) und alle Emissionsresonatoren (e) zu erstrecken ist.

Hier erscheinen die Absorptions- und Emissionsfrequenzen als Resonanzstellen. Doch verhalten sich die beiden Arten von Resonatoren verschieden: nur die Absorptionsresonatoren geben positive Beiträge von der Art klassischer Resonatoren, die Emissionsresonatoren aber geben negative Beiträge. Die Hinzufügung dieser Glieder unterscheidet die Kramerssche Dispersionsformel von einem älteren Ansatze Ladenburgs[1]; gerade durch diese Differenzbildung wird aber erreicht, daß die Formel im Grenzfall großer Quantenzahlen (n_k groß gegen τ_k) in die entsprechende klassische Formel übergeht, wie es das Korrespondenzprinzip fordert.

Kramers übernimmt von Ladenburg den Zusammenhang zwischen den Größen Γ und den Einsteinschen Wahrscheinlichkeiten $a_n^{n'}$ spontaner Übergänge von einem stationären Zustande n_k' zu einem anderen n_k kleinerer Energie. Wir gehen aber hierauf nicht ein.

§ 5. Entartung und säkulare Störungen. Durch unsere Formel (33) ist die Berechnung der Störungen bis zur zweiten Ordnung

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921. Siehe auch R. Ladenburg und F. Reiche, Die Naturwissenschaften **11**, 584, 1923.

in λ für alle nicht entarteten Systeme auf die Bestimmung der den klassischen $|C_\tau|^2$ entsprechenden Quantengrößen $\Gamma(n, n')$ zurückgeführt. Der praktischen Anwendung der Formel steht nicht nur die Schwierigkeit entgegen, daß man von den $\Gamma(n, n')$ keine sicheren Kenntnisse hat, sondern vor allem der Umstand, daß in allen praktisch wichtigen Fällen Entartungen vorliegen. Dann erzeugen die Kopplungen säkulare Bewegungen der entarteten Variabeln und es fragt sich, wie diese quantentheoretisch zu behandeln sind.

Wir wollen hier nur die allereinfachsten Fälle betrachten und zusehen, ob der Formalismus der Störungsrechnung Hinweise auf rationelle Quantisierung gibt.

Wir bezeichnen die nicht-entarteten Variabeln durch die Indizes $\alpha, \beta, \ldots$, die entarteten durch $\varrho, \sigma, \ldots$

Der einfachste Fall ist der, daß

$$\overline{H}_1 = C_0 \neq 0 \tag{36}$$

ist, wobei der Mittelwert über die nicht-entarteten Variablen zu erstrecken ist. C_0 ist dann eine Funktion von w_ϱ, J_ϱ, und man hat die säkularen Veränderlichen dieser Variabeln aus der Gleichung

$$\overline{H}_1 (w_\varrho, J_\varrho) = W_1 \tag{36a}$$

zu bestimmen. Wir nehmen an, daß diese Gleichung durch Separation lösbar ist; dann kann man neue Variable w_k, J_k so einführen, daß $\overline{H}_1$ von den w_k unabhängig wird[1]). Wir nehmen an, daß hierbei keine neue Entartung eintritt, d. h. sämtliche säkularen Frequenzen

$$\nu_\varrho = \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial J_\varrho} \neq 0 \tag{37}$$

sind. Bis zu diesem Punkte ist das klassische Verfahren sicherlich auf die Quantenmechanik ohne Änderung zu übertragen.

Bezeichnet man den rein periodischen Anteil einer Funktion Φ mit

$$\widetilde{\Phi} = \Phi - \overline{\Phi}, \tag{38}$$

so bestimmt sich S_1 aus der Gleichung

$$\sum_\alpha \nu_\alpha \frac{\partial S_1}{\partial w_\alpha^0} + \widetilde{H}_1 = 0 \tag{39}$$

nur bis auf eine willkürliche Funktion S_1^* der w_ϱ^0:

$$S_1 = S_1^0 + S_1^*. \tag{40}$$

---

[1]) S. M. Born und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922; s. Formel (24), (25), (26), S. 151.

Dann lautet die folgende Näherungsgleichung:

$$\sum_\alpha \nu_\alpha \frac{\partial S_2}{\partial w_\alpha^0} + \mathrm{H}_2 = W_2, \tag{41}$$

wo zur Abkürzung

$$\mathrm{H}_2 = \sum_\varrho \frac{\partial H_1}{\partial J_\varrho} \frac{\partial S_1^*}{\partial w_\varrho^0} + H_2^*, \tag{42}$$

$$H_2^* = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha \partial J_\beta} \frac{\partial S_1^0}{\partial w_\alpha^0} \frac{\partial S_1^0}{\partial w_\beta^0} + \sum_\alpha \frac{\partial H_1}{\partial J_\alpha} \frac{\partial S_1^0}{\partial w_\alpha^0} \tag{43}$$

gesetzt ist.

Wir bezeichnen Mittlung über die w_α durch einen Strich, Mittlung über die w_α und w_ϱ durch zwei Striche. Dann wird

$$\overline{\mathrm{H}_2} = \sum_\varrho \nu_\varrho \frac{\partial S_1^*}{\partial w_\varrho^0} + \overline{H_2^*} = W_2. \tag{44}$$

Bestimmt man also

$$W_2 = \overline{H_2^*}, \tag{45}$$

so wird

$$\sum_\varrho \nu_\varrho \frac{\partial S_1^*}{\partial w_\varrho^0} + \widetilde{H_2^*} = 0, \tag{46}$$

$$\sum_\alpha \nu_\alpha \frac{\partial S_2}{\partial w_\alpha^0} + \widetilde{H_2^*} = 0. \tag{47}$$

Aus (46) kann man S_1^*, aus (47) S_2 bis auf eine willkürliche Funktion S_2^* der w_ϱ bestimmen.

Beschränkt man sich auf die Störungen zweiter Ordnung, so bricht man das Verfahren hier ab; der Vergleich der Formeln (45) und (43) mit (13 b), § 1, zeigt, daß W_2 jetzt die Darstellung

$$W_2 = -\sum_{(\nu\tau)>0} \sum_\alpha \tau_\alpha \frac{\partial}{\partial J_\alpha} \left(\frac{\overline{|C_\tau|^2}}{(\nu\tau)} \right) \tag{48}$$

zuläßt, wo die C_τ die Koeffizienten von H_1 in der Fourierentwicklung von H_1 nach den nicht-entarteten Variabeln w_α^0 sind (also Funktionen der w_ϱ^0), und der Strich Mittlung über die w_ϱ^0 bedeutet. Danach ist klar, daß die quantentheoretische Kopplungsenergie $W_2^{(qu)}$ in derselben Weise zu bilden ist wie in § 3, (33), wobei nur die $\Gamma(n, n')$ die zu den Mittelwerten $\overline{|C_\tau|^2}$ korrespondierenden Größen sind.

Schwieriger ist der in den Anwendungen besonders häufige und wichtige Fall, daß identisch in den w_ϱ^0

$$\overline{H_1} = C_0 = 0 \tag{49}$$

ist, so daß die gewöhnliche Art der Bestimmung der säkularen Störungen versagt.

Wie Heisenberg und ich bei Gelegenheit einer allgemeinen Untersuchung von Molekelmodellen gezeigt haben[1]), hat man dann zunächst H_1 durch eine kanonische Substitution ganz aus der Störungsfunktion (die etwa noch Glieder $\lambda^2 H_2 + \cdots$ enthalten kann) fortzuschaffen. Beschränkt man sich wieder auf die Störungen zweiter Ordnung, so läuft das nahezu auf dieselben Formeln hinaus, die wir eben benutzt haben. Man hat nämlich eine Funktion S_1 aus der [mit (39) wegen $\overline{H_1} = 0$ übereinstimmenden] Gleichung

$$\sum_\alpha \nu_\alpha \frac{\partial S_1}{\partial w_\alpha^0} + H_1 = 0 \tag{50}$$

zu bestimmen; die Lösung hat die Form $S_1 = S_1^0(w_\alpha^0, w_\varrho^0) + S_1^*(w_\varrho^0)$, wo S_1^0 festgelegt, aber S_1^* willkürlich ist. Um S_1 eindeutig zu machen, kann man etwa $\overline{S_1} = 0$ (gemittelt über w_α^0) fordern. Dann wird

$$H = H_0 + \lambda^2 \mathrm{H}_2 + \cdots, \tag{51}$$

wo

$$\mathrm{H}_2 = \sum_\varrho \frac{\partial H_1}{\partial J_\varrho} \frac{\partial S_1}{\partial w_\varrho^0} + H_2^*, \tag{52}$$

$$H_2^* = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha \partial J_\beta} \frac{\partial S_1}{\partial w_\alpha^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_\beta^0} + \sum_\alpha \frac{\partial H_1}{\partial J_\alpha} \frac{\partial S_1}{\partial w_\alpha^0}. \tag{53}$$

Die säkularen Bewegungen der w_ϱ^0, J_ϱ ergeben sich nach der klassischen Mechanik aus

$$\overline{\mathrm{H}_2}(w_\varrho^0, J_\varrho; J_\alpha) = W_2. \tag{54}$$

Diese Gleichung hat nun offenbar die Form

$$\overline{\mathrm{H}_2} = \sum_\varrho \overline{\frac{\partial H_1}{\partial J_\varrho} \frac{\partial S_1}{\partial w_\varrho^0}} - \sum_{(\nu\tau)>0} \sum_\alpha \tau_\alpha \frac{\partial}{\partial J_\alpha} \left(\frac{|C_\tau|^2}{(\nu\tau)} \right) = W_2, \tag{55}$$

die es nahelegt, den Übergang zur Quantenmechanik durch Mittelwertbildung zu vollziehen, da das zweite Glied für $J_\alpha = h(n_\alpha + \mu\tau_\alpha)$ ein Differentialquotient nach μ ist. Es fragt sich aber, was mit dem ersten Gliede zu geschehen hat. Vorläufig scheint es noch nicht möglich zu sein, das durch formale Betrachtungen zu entscheiden.

[1]) M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. [4] **74**, 1, 1924.

Man kann zur Beleuchtung der Sachlage die Formeln heranziehen, mit denen Heisenberg[1]) die Multipletts und den anomalen Zeemaneffekt formal darstellt. Allerdings operiert dieser mit einem stark vereinfachten Ersatzmodell, nämlich einem aus Rumpf und Elektron (oder mehreren Elektronen) bestehenden Atom, wobei diese Bestandteile dynamisch nur durch die Größen und Stellungen ihrer Drehimpulsvektoren gekennzeichnet werden. Dabei nimmt Heisenberg zwei verschiedene Arten der Abweichung von den klassischen Gesetzen an: 1. Er führt eine Energie $H^{(kl)}$ der Wechselwirkung zwischen Rumpf, Elektronen und Magnetfeld ein, die „klassisch" berechnet wird, aber mit den Abänderungen, daß die Larmorpräzession des Rumpfes doppelt so groß ist, als sie nach der klassischen Theorie sein soll, und daß die Quantenzahlen $J, R, K_1, K_2, \ldots$, die zu den Drehimpulsen des Gesamtatoms j, des Rumpfes r, der Elektronen $k_1, k_2, \ldots$ gehören, sowie ihre Komponenten nach der Feldrichtung $M, P_r, P_{k_1}, P_{k_2}, \ldots$ halbzahlige Werte haben können. 2. Er bidet aus diesem quasiklassischen $H^{(kl)}$ ein quantentheoretisches $H^{(qu)}$ durch einen gewissen Mittelungsprozeß; bei einem Elektron läßt sich dieser je nach den gewählten Koordinaten in der Form

$$H^{(qu)} = \int_{-1/2}^{+1/2} H^{(kl)}\, dJ = \int_0^1 H^{(kl)}\, dP_k$$

schreiben, bei mehreren Elektronen hat man

$$P_{k_1} = P_{k_1}^0 + \tau_1 \mu,\ P_{k_2} = P_{k_2}^0 + \tau_2 \mu,\ \ldots\ (\tau_1, \tau_2, \ldots = \pm 1)$$

zu setzen und

$$H^{(qu)} = \int_0^1 H^{(kl)}\, d\mu$$

zu bilden. Die Ähnlichkeit dieser Regel mit unseren Formeln springt in die Augen; doch ist es nicht ohne weiteres möglich, sie als Spezialfall unseres Gesetzes aufzufassen. Das kommt daher, daß es sich beim anomalen Zeemaneffekt sowohl um eigentliche als auch um zufällige und Grenzentartungen der verwickeltsten Art handelt. Man kann vielleicht Heisenbergs Regel in folgender Weise auffassen:

Die von ihm $H^{(kl)}$ genannte Größe ist diejenige, welche aus der durch (55) definierten Störungsenergie $\overline{H}_2$ dadurch hervorgeht, daß man im zweiten Gliede bezüglich aller nicht-entarteten Variablen zur Quanten-

[1]) Siehe die vorangehende Abhandlung.

mechanik übergeht; nennen wir sie $\overline{H_s^*}$, so ist also Heisenbergs quasiklassische Bewegungsgleichung

$$H^{(s)} = \overline{H_s^*} = W_s.$$

Aus dieser sind dann die säkularen Bewegungen der entarteten Variabeln zu bestimmen. Ist $\overline{H_s^*}$ durch die zugehörigen Quantenzahlen ausgedrückt, so ist jetzt bezüglich dieser der Übergang zur Quantenmechanik (geradlinige Integration) zu vollziehen.

Ist diese Auffassung richtig (was wohl vorläufig sehr schwer zu beantworten sein wird), so liegt der Analogieschluß nahe, daß derselbe Prozeß immer auf die säkularen Störungen zweiter Ordnung (55) anzuwenden ist.

Wir begnügen uns hier zu zeigen, daß solche Mittelbildungen über Quantenintegrale, wie sie Heisenberg vornimmt, vom Standpunkt einer allgemeinen Quantenmechanik ganz natürlich und ungezwungen erscheinen.

Die *M*-Reihe von Wolfram.

Von **Robert Thoræus** in Upsala.

(Eingegangen am 30. Juni 1924.)

In dieser Arbeit werden einige Neumessungen der *M*-Reihe von Wolfram mitgeteilt, die hauptsächlich dadurch ermöglicht worden sind, daß die früher angewandte Goldschlägerhaut durch ein noch dünneres Celluloidhäutchen als Fenster der Röntgenröhre ersetzt wurde. Von den 17 zu erwartenden Spektrallinien der *M*-Reihe des Wolframs sind so alle bis auf 4 gefunden und ausgemessen.

In einer früheren Arbeit ist von Prof. M. Siegbahn und dem Verfasser eine Erweiterung des röntgenspektroskopischen Gebietes mit spezieller Hinsicht auf die *L*-Reihe veröffentlicht[1]). Bei diesen Neumessungen wurden auch einige neue Linien der *M*-Reihe von Wolfram gefunden. Um dieses Spektrum möglichst zu vervollständigen, habe ich es weiter bearbeitet, und das Resultat wird im folgenden dargelegt, nebst einem kurzen Bericht über die angewandte Methode.

Als Spektrograph habe ich einen Präzisions-Vakuumspektrograph nach Siegbahn benutzt. Die angewandte Röntgenröhre ist aus Metall mit Glühkathode und wird mit gleichgerichteter Hochspannung getrieben. Ich habe einen mechanischen Gleichrichter benutzt, und zwar in einer derartigen Ausführung, daß sowohl der positive wie der negative Teil des 50-periodischen, hochgespannten Wechselstromes ausgenutzt wurden. Der Gleichrichter wird von einem kleinen elektrischen Wechselstrommotor getrieben, der synchron mit dem primären Wechselstrom läuft. Die zylindrische Wolframglühspirale wurde durch einen niedriggespannten Wechselstrom erhitzt. Das Antikathodenmaterial bestand aus einer etwa 1 mm dicken Wolframplatte, die an die Kupferantikathode angelötet war.

Als Fenster der Röntgenröhre benutzte ich ein dünnes, rotgefärbtes Celluloidhäutchen[2]). Die jetzt mitgeteilten Neumessungen dieser schwachen *M*-Linien sind hauptsächlich durch Verwendung solcher dünnen Häutchen ermöglicht worden. Die Spaltweite war bei dieser Untersuchung 0,2 mm. Kleinere Spaltweiten zu benutzen ist hier zwecklos, da die Breite der *M*-Linien selbst von derselben Größenordnung oder etwas größer ist, und man somit nur einen Verlust an Expositionszeit erleiden würde. Infolge

[1]) Arkiv f. Mat. Astr. och Fys. **18**, Nr. 24, 1924.

[2]) l. c.

der Schwäche der meisten Linien war die Expositionsdauer ziemlich lang, meistens 1 bis 2 Stunden.

Um kürzere Wellenlängen in höheren Ordnungen möglichst herunterzudrücken, ist es vorteilhaft mit niedrigen Spannungen zu arbeiten. Die Erregungsspannung der *L*-Reihe des Wolframs ist etwa 12100 Volt, und ich habe darum etwas niedrigere Spannungen benutzt. Da aber die meisten Linien ganz schwach sind, mußte ich, um genügend große Intensität zu erhalten, mit großen Stromstärken arbeiten; in den meisten Fällen 50 bis 70 mA.

Da die *M*-Linien eines Elementes über ein ziemlich großes Wellenlängengebiet verstreut sind, ist es für eine Orientierung vorteilhaft, Kristalle mit großer Gitterkonstante zu benutzen. Somit wurde für die ersten orientierenden Messungen Palmitinsäure gewählt, deren Gitterkonstantenwert in einer früheren Arbeit zu

$$2d = 71{,}19 \text{ Å.-E.}$$

bestimmt wurde. Es zeigte sich aber, daß die dabei in niedrigen Ordnungen erhaltene Dispersion nicht genügend war, um alle Linien auflösen zu können. Darum habe ich bei den letzteren genaueren Messungen einen Glimmerkristall benutzt, dessen Gitterkonstantenwert von Herrn Axel Larsson im hiesigen Institut zu

$$\log 2d = 1{,}29823$$

ermittelt war.

Wegen der Unebenheiten der reflektierenden Kristalloberfläche, besonders bei Verwendung der Palmitinsäure, ist es, um gute Linien zu erhalten, notwendig, den Kristall während der Exposition etwas zu drehen. Um diese Drehung möglichst ideal, d. h. kontinuierlich und mit konstanter Geschwindigkeit zu machen, habe ich eine mechanische Anordnung angebracht, die von einem kleinen elektrischen Motor getrieben wird. Die Drehung des Kristalles kann zwischen 1 und 2,5° beliebig variiert werden. Die Geschwindigkeit ist durch einen kontinuierlich regulierbaren Widerstand einstellbar und wurde der Expositionszeit angepaßt.

Wegen ihrer relativ großen Breite können diese Linien nicht präzisionsbestimmt werden. Sie wurden deshalb nur einseitig aufgenommen und mit Hilfe der Referenzmethode ausgemessen. Nur die α- und β-Linien sind durch doppelseitige Aufnahme bestimmt worden. Als Referenz habe ich teils diese beiden Linien benutzt, teils ein Haarkreuz, das unmittelbar vor der photographischen Platte an der Kassette fest-

gespannt wurde, und das aus Wolframdraht von 0,016 mm Durchmesser bestand. Von diesem Haarkreuz bekam ich auf die Platte ein weißes, deutliches Bild, das als Index diente.

Bei der Ausmessung der Platten habe ich für die stärkeren Linien einen binokularen Komparator benutzt. Die allerschwächsten Linien aber sind nur mit Millimeterskale ausgemessen, und dabei habe ich soweit wie möglich auf zehntel Millimeter geschätzt.

Als Plattenmaterial dienten die sehr empfindlichen Eclipse-Imperial-Platten.

Die untenstehende Tabelle liefert eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte dieser Messungen.

Linien der M-Reihe von Wolfram.

Übergänge	Berechnete Werte		Frühere Messungen von Hjalmar	Hier gemessene	Intensität	Ausgemessene Platten
	ν/R	λ Å.-E.	λ Å.-E.	λ Å.-E.		
$M_5O_{3,4}$ . .	204,7	4,452	—	4,433	1	$T.62c$
M_4O_5 . . .	183,7	4,961	—	—	—	—
M_5N_5 . . .	177,0	5,149	—	5,157	1	$T.56$
M_5N_6 . . .	172,0	5,298	—	—	—	—
M_4N_4 . . .	170,2	5,354	—	5,365	2	$T.79$
M_3O_5 . . .	162,2	5,618	—	5,607	1	$T.56$
$M_3N_3(\gamma)$ . .	149,6	6,091	6,085	6,083	3	$T.75$
M_3N_4 . . .	148,7	6,128	—	6,123	1	$T.76$
M_4N_7 . . .	145,3	6,272	—	6,271	1	$T.56$
$M_2N_{1,2}(\beta)$.	135,3	6,735	6,745	6,733	5	$T.74$
$M_2O_{3,4}$ . .	134,9	6,755	—	6,750	1	$T.74$
$M_1N_{1,2}(\alpha)$.	130,7	6,972	6,973	6,963	5	$T.74$
M_1O_3 . . .	130,3	6,994	—	—	—	—
M_3N_7 . . .	123,8	7,361	—	7,349	2	$T.53$
M_2N_5 . . .	107,2	8,501	—	8,549	1	$T.81$
M_1N_5 . . .	102,6	8,882	—	—	—	—
M_2N_6 . . .	102,2	8,917	—	8,948	2	$T.81$

In den ersten drei Kolumnen der Tabelle sind alle die Übergänge mitgenommen, die nach den Auswahlregeln zu erwarten sind, nebst ihren berechneten ν/R- und λ-Werten. Die bei dieser Berechnung benutzten Niveauwerte habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie sind M. Siegbahns, „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" entnommen.

ν/R-Werte der M-, N- und O-Niveaus von Wolfram.

$M_5 = 207,6$		$N_7 = 43,6$		$O_5 = 5,2$	
$M_4 = 188,9$		$N_6 = 35,6$		$O_{3,4} = 2,9$	
$M_3 = 167,4$		$N_5 = 30,6$			
$M_2 = 137,8$		$N_4 = 18,7$			
$M_1 = 133,2$		$N_3 = 17,8$			
		$N_{1,2} = 2,5$			

Aus der ersten Tabelle ist ersichtlich, daß von den 17 zu erwartenden Spektrallinien der *M*-Reihe des Wolframs alle bis auf 4 gefunden und ausgemessen sind. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den ausgemessenen Wellenlängen ist ganz gut, besonders bei den stärkeren Linien. Über die Existenz der 4 übrigbleibenden Linien kann ich bis jetzt nichts sagen. Sie sind wahrscheinlich so schwach, daß sie sich in der bei der Exposition erhaltenen allgemeinen Schwärzung der Platten vollkommen verstecken.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Manne Siegbahn, meinen herzlichen Dank für die große Gefälligkeit, die er mir immer erweist, und für das stetige Interesse, mit dem er meine Arbeit immer verfolgt hat, auszusprechen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, 27. Juni 1924.

Autorenregister.

Balandin, A. Über einen Zusammenhang zwischen der chemischen Affinität und den infraroten Spektren der chemischen Verbindungen. S. 145.

Born, M. Über Quantenmechanik. S. 379.

Bose. Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. S. 178.

Bothe, W. Die Emissionsrichtung durch Röntgenstrahlen ausgelöster Photoelektronen. S. 59.

— Theoretische Betrachtungen über den Photoeffekt. S. 74.

— u. Geiger, H. Ein Weg zur experimentellen Nachprüfung der Theorie von Bohr, Kramers und Slater. S. 44.

Bucherer, A. H. Die Masse als Funktion des Schwerepotentials. S. 188.

Burger, H. C. s. Ornstein.

Cilliers, Andries C. s. Gerlach.

Czerny, M. Über die Strahlungsemission des Platins. S. 182.

Fermi, E. Über die Wahrscheinlichkeit der Quantenzustände. S. 54.

Frenkel, J. Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen. S. 117.

Freundlich, Erwin und Hochheim, Ernst. Über den Ursprung der sogenannten Cyanbande bei 3883 Å. S. 102.

Geiger, H. s. Bothe.

Gerlach, Walther. Notiz zu einer Beobachtung von Marshall Holmes am Faraday-Effekt. S. 143.

— und Cilliers, Andries C. Magnetische Atommomente. S. 106.

Goens, E. s. Grüneisen.

Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallkristallen. I. Elastische Konstanten von Zink und Cadmium. S. 235.

— — Untersuchungen an Metallkristallen. II. Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand von Zink und Cadmium. S. 250.

Gudden, B. Die Reichweiten der α-Strahlen von UI und UII und die Gültigkeit der Geiger-Nuttallschen Beziehung. S. 110.

Gyemant, A. Eine neue Methode zur Messung des Fluoreszenzlichtes fester Körper. S. 223.

Hagenbach, A. u. Wehrli, M. Sondenmessungen am Lichtbogen mit Hochfrequenzströmen. S. 23.

Hahn, Otto und Meitner, Lise. Das β-Strahlenspektrum von Radium und seine Deutung. S. 161.

Heisenberg, W. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. II. Stabilität und Bildungswärme dreiatomiger Molekeln und Ionen. S. 196.

— Über eine Abänderung der formalen Regeln der Quantentheorie beim Problem der anomalen Zeemaneffekte. S. 291.

Hochheim, Ernst s. Freundlich.

Hulthèn, E. u. Johansson, G. Untersuchung über das zweite positive Stickstoffspektrum. S. 308.

Issendorff, J. von s. Schottky.

Johansson, G. s. Hulthèn.

Kornfeld, H. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. III. S. 205.

Kratzer, A. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Tartakowsky: „Zur Theorie der Bandenspektra“. S. 40.

Laporte, Otto. Die Struktur des Eisenspektrums. II. S. 1.

Lewschin, W. L. Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. III. S. 274.

Lindau, P. Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. S. 343.

Ludewig, P. und Reuther, F. Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. S. 45.

Meitner, Lise. Über die Rolle der γ-Strahlen beim Atomzerfall. S. 169.

— s. Hahn.

Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Die Feinstruktur der gelben Heliumlinie 5876 A. S. 57.

Reuther, F. s. Ludewig.

Schottky, W. und Issendorff, J. von. Über die Wärmewirkung kathodischer Gehäuseströme in Quecksilberentladungen. S. 85.

Sexl, Theodor. Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper. II. S. 371.

Stolt, Helge. Über die Existenz des Lichtbogens bei nicht glühender Kathode. S. 95.

Szivessy, G. Über den elektrooptischen Kerreffekt bei Gasen. S. 323.

Thoræus, Robert. Die *M*-Reihe von Wolfram. S. 396.

Vogt, H. Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung. S. 139.

Volmer, Theodor. Über weiche Atomstrahlen. S. 285.

Wehrli, M. s. Hagenbach.